



Producción y Caracterización del Sistema $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (Con $x = 0.25, 0.5, 0.75$)

José Del Carmen Ríos Viasus

Escuela de Posgrados – Facultad de Ciencias
Maestría en Ciencias - Física
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia
Tunja - 2016

Producción y Caracterización del Sistema $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (Con $x= 0.25, 0.5, 0.75$)

Tesis de Maestría

José Del Carmen Ríos Viasus

Director: Carlos Parra Vargas PhD.
Codirectora: Aura Janeth Barón PhD.

Escuela de Posgrados – Facultad de Ciencias
Maestría en Ciencias - Física
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia
2016

RESUMEN

Este documento sintetiza las etapas implementadas con el objeto de llevar a óptimo desarrollo el trabajo de tesis titulado “Producción y Caracterización del Sistema $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (Con $x= 0.25, 0.5, 0.75$)”; elaborado como requisito fundamental para optar por el grado de Magister en Ciencias-Físicas.

El interés por el sistema tipo perovskita $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ nace de las propiedades magnéticas y eléctricas que exhiben los compuestos CaMnO_3 y CaTiO_3 , las cuales pueden modificarse cambiando la estructura y/o estequiometría. Al producir el sistema $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ fundamentado en los compuestos mencionados anteriormente se busca un material que muestre propiedades eléctricas y magnéticas, para obtener un compuesto multiferróico y evaluar sus propiedades magnéticas y eléctricas.

Para el desarrollo del trabajo se aprovechó la experiencia del GFM en la producción de materiales tipo perovskita para impulsar y orientar las diferentes etapas del proyecto.

Para cumplir los objetivos y alcance del proyecto se realizó la síntesis del sistema tipo perovskita $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ por medio del método de reacción de estado sólido y, la evaluación de las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas mediante refinamiento Rietveld de rayos X, de magnetización en función de la temperatura y del campo aplicado y, medidas de polarización eléctrica.

Agradecimientos

Al profesor Carlos Arturo Parra Vargas y a la profesora Aura Janeth Barón por su apoyo, su confianza y orientación. Este trabajo no hubiera sido posible sin ellos.

Al Grupo de Física de Nuevos Materiales.

A todos mis compañeros de grupo de investigación por la amistad que me han brindado, sus sugerencias y aportes.

Al Doctor Paulo Pureur de la UFRGS en Brasil y a Jairo Cardona de la UN en Bogotá, por las medidas realizadas y las sugerencias para el análisis de las mismas.

A mi familia por todo el apoyo que me brindan y todas las oportunidades que me han dado.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	12
-------------------	----

CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO

1. 1. SISTEMAS TIPO PEROVSKITAS	13
1. 2. SISTEMA TIPO CaTiO_3	16
1. 3. TITANATO DE CALCIO.....	17
Paramagnetismo.....	21
Ferromagnetismo.....	22
Antiferromagnetismo.....	23
1.8. MECANISMO DE DOBLE INTERCAMBIO O MECANISMO DE ZENER.....	25
1.9. DOMINIOS MAGNÉTICOS	26
1.10. ANISOTROPÍA MAGNETOCRISTALINA	27
1.11. MECANISMO DE SUPERINTERCAMBIO.....	29
1.12. INTERACCIONES COMPETITIVAS.....	30
1.13. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE NUEVOS MATERIALES	32
Materiales dieléctricos, Polarización Eléctrica.....	32
Ferroelectricidad.....	34
Magnetoelectricidad - Materiales Multiferroicos	39
Acoplamiento Magnetoeléctrico.....	43

CAPITULO II TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1. PROCESO REACCIÓN DE ESTADO SOLIDO	45
2. 2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	49
Difracción de Rayos X	49
Refinamiento Rietveld.....	51
Medidas realizadas.....	55
2. 3. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA.....	55
Magnetómetro SQUID	57
Medidas de Magnetización y Susceptibilidad DC.....	60
Medidas Realizadas	61
2. 4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	62
Sistema de Tierra Virtual	62
Medidas de Polarización Eléctrica	63
Medidas Realizadas	65

CAPITULO III ANALISIS Y RESULTADOS

3.1. ANALISIS ESTRUCTURAL.....	67
3.2. ANALISIS MAGNÉTICO	73
3.3 ANALISIS ELÉCTRICO.	88

CONCLUSIONES.....	94
REFERENCIAS.....	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estructura tipo perovskita.	Figura 2 Estructura tipo perovskita.....	14
Figura 3 Configuraciones de densidad total de estados para la perovskita $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$.		18
Figura 4 Esquema de la forma de los orbitales d.		19
Figura 5 El campo cristalino se origina a partir de la interacción electrostática al superponerse los orbitales del catión B y los del oxígeno, (a) orbital d_{xy} , (b) orbital $d_{x^2-y^2}$, (c) niveles de energía para un ión libre y un ion en simetría octaédrica.		20
Figura 6 Esquema de la distorsión Jahn-Teller.		21
Figura 7 Dependencia de la magnetización M y del inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} con la temperatura para materiales paramagnéticos.		22
Figura 8 Dependencia de la magnetización M y del inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} con la temperatura para materiales ferromagnéticos.		23
Figura 9 Dependencia de la magnetización M y del inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} con la temperatura para materiales antiferromagnéticos.		24
Figura 10 Curva de Histéresis, medidas de magnetización en función del campo aplicado.		24
Figura 11 (a) Esquema de la estructura de bandas para el electrón itinerante, bandas 3d parcialmente llenas para el caso paramagnético (izquierda) y el caso ferromagnético (derecha), (b) Esquema de las bandas 3d y 4s, para espín arriba y espín abajo. Las líneas horizontales muestran los niveles de Fermi para el Mn, Fe, Ni, Cu y Zn		25
Figura 12 Esquema del mecanismo de doble intercambio.		26
Figura 13 Esquema del efecto del campo sobre una estructura de dominios. (a) Antes de la aplicación de campo están orientados aleatoriamente, (b) con campo aplicado los dominios con magnetización paralela a H aumentan a costa de otros dominios, (c) para campos más altos, la magnetización de los dominios gira.		27
Figura 14 Distribución de las direcciones de magnetización para los dominios a medida que se aumenta el campo aplicado.		28
Figura 15 Esquema del mecanismo de superintercambio en el MnO.		29
Figura 16 Medidas de susceptibilidad magnética DC en función de la temperatura para las técnicas de ZFC y FC.		31
Figura 17 Medidas de polarización eléctrica en función del campo eléctrico aplicado para diferentes dieléctricos (a) lineal sin pérdidas, (b) lineal con pérdidas, (c) no-lineal sin pérdidas, (d) no-lineal con pérdidas.		34
Figura 18 Distorsión fuera del centro del catión Ti^{4+}		36
Figura 19 Curva de histéresis, medidas de polarización en función del campo eléctrico.		38
Figura 20 Distorsión fuera del centro del catión B.		38
Figura 21 Esquema de los niveles de energía para el enlace catión B-Oxígeno.		39
Figura 22 (a) Manganita Hexagonal, (b) Esquema de los niveles de energía 3d del Mn debido al campo cristalino hexagonal.		41

Figura 23 Medidas eléctricas para el $Pb(\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$: a) Constante dieléctrica y $\tan \delta$ en función de temperatura, b) ciclo de histéresis ferroeléctrico para una pastilla sin polarizar (cuadros) y polarizada a 2 teslas (círculos)	44
Figura 24 Medidas magnéticas del $Pb(\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$: a) Magnetización AC en función de la temperatura, $H = 1,1$ Oe a una frecuencia de 245 Hz, b) magnetización en función de campo a una temperatura de 300 K.....	44
Figura 25 Proceso de producción de muestras por reacción de estado sólido	46
Figura 26 (a) Etapas alcanzadas durante el proceso de sinterización, comenzando con pequeños granos compactados hasta llegar a granos de mayor tamaño unidos entre sí a través de cuellos. (b) Se aprecia una fotografía tomada con un microscopio electrónico de barrido (SEM), de un material en su etapa final. Se puede apreciar la formación de cuellos entre granos.	48
Figura 27 Reflexión especular de un haz sobre planos paralelos en una red cúbica.....	50
Figura 28 Comparación entre una función Gaussiana, Lorentziana y pseudo Voigt, con $\eta = 0,5$	53
Figura 29 Esquema general del magnetómetro SQUID. En la parte A se destaca el sistema criogénico y en la parte B el sistema de control.	56
Figura 30 SQUID utilizado en el proceso experimental. Figura 31 Versalab utilizado	57
Figura 32 Vara de medidas y estructura del crióstato del MPMS, (a) 1. Vara, 2. Rotador de la vara, 3. Transporte de la muestra, 4. Sonda, 5. Sensor de nivel de helio, 6. Solenoide superconductor, 7. Impedancia, 8. Cápsula de SQUID, (b) 1. Cámara de la muestra, 2. Espacio de la muestra, 3. lámina isotérmica con calentador, 4. Región de aislamiento térmico, 5. Pared de vacío interno, 6. Superaislamiento, 7. Pared de vacío externo, 8. Muestra, 9. Pared interna de bobina superconductora, 10. Hilo superconductor multifilamento, 11. Pared externa de la bobina, 12. Soporte.	58
Figura 33 Ejemplo de la respuesta de un sistema MPMS.	60
Figura 34 Configuración básica de la técnica Torre de Sawyer.....	62
Figura 35 Sistema de medida de Tierra Virtual de la familia de los Precisión Tester.....	63
Figura 36 Curva de histéresis en función del tiempo en comparación con el voltaje aplicado en función del tiempo para una muestra de PNZT. Se pueden observar los parámetros mencionados Anteriormente	65
Figura 37 Esquema proceso de producción de muestras.....	67
Figura 38 Difractograma teórico de $\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$	68
Figura 39 Difractogramas experimentales de XRD para los tres dopados del sistema $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	68
Figura 40 Resultados del refinamiento obtenidos para la muestra $\text{CaMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$	71
Figura 41 Resultados del refinamiento obtenidos para la muestra $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	71
Figura 42 Resultados del refinamiento obtenidos para la muestra $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$	72
Figura 43 Estructura perovskita según los datos obtenidos en el refinamiento para la muestra $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$. En rojo los átomos de Sr, los octaedros alrededor del Mn en	

morado y alrededor del Ti en azul, hay un oxígeno en cada vértice de los octaedros no mostrado.....	73
Figura 44 Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 50 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$).....	75
Figura 45 Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 300 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$).....	76
Figura 46 Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 500 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$).....	76
Figura 47 Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 1000 Oe	77
Figura 48 Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 8000 Oe	77
Figura 49 Medida ZFC-FC entre 5 K y 100 K con campo aplicado de 50 Oe	78
Figura 50 Medida ZFC-FC entre 5 K y 100 K con campo aplicado de 300 Oe	78
Figura 51 Medida ZFC-FC entre 5 K y 200 K con campo aplicado de 500 Oe	79
Figura 52 Medida ZFC-FC entre 5 K y 200 K con campo aplicado de 1000 Oe	79
Figura 53 Medida M vs H entre -2000 Oe y 2000 Oe a 20 K.....	80
Figura 54 Obtención de Tc a partir de la derivada de la rama ZFC de la curva de magnetización.....	80
Figura 55 Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 50 Oe	81
Figura 56 Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 300 Oe	81
Figura 57 Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 500 Oe	82
Figura 58 Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 1000 Oe	82
Figura 59 Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 8000 Oe	83
Figura 60 Medida ZFC-FC entre 5 K y 100 K con campo aplicado de 50 Oe	83
Figura 61 Medida ZFC-FC entre 5 K y 100 K con campo aplicado de 100 Oe	84
Figura 62 Medida ZFC-FC entre 5 K y 100 K con campo aplicado de 500 Oe	84
Figura 63 Medida ZFC-FC entre 5 K y 100 K con campo aplicado de 1000 Oe	85
Figura 64 Medida M vs H a 7 K.....	85
Figura 65 Medida M vs H a 20 K.....	86
Figura 66 Medida ZFC-FC entre 5 K y 100 K con campo aplicado de 50 Oe	86
Figura 67	87
Figura 68 Ajuste de tipo Curie Weiss realizado sobre la muestra $\text{CaMn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$	88
Figura 69 Curvas de polarización eléctrica para la muestra $\text{CaMn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$	89
Figura 70 Curvas de polarización eléctrica para la muestra $\text{CaMn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$	89
Figura 71 Curvas de polarización eléctrica para la muestra $\text{CaMn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$	90
Figura 72 Polarización remanente en función del voltaje para las muestras $\text{CaMn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$ y $\text{CaMn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$	90

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Resultados del refinamiento Rietveld para la muestra $\text{CaMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$	69
Tabla 2 Resultados del refinamiento Rietveld para la muestra $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	69
Tabla 3 Resultados del refinamiento Rietveld para la muestra $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$	70
Tabla 4 Temperaturas de Curie	87

Introducción

Los primeros intentos de combinar en un único material las propiedades de ferroelectricidad y ferromagnetismo se dieron en la Unión Soviética hacia los años 1960, pero este campo de investigación no tuvo muchos avances hasta la época del 2001, cuando volvió a surgir el interés en este tema debido tanto al avance en los métodos de producción de materiales como al descubrimiento de novedosos materiales multiferroicos con propiedades muy interesantes y con un fuerte acoplamiento entre los grados de libertad magnéticos y ferroelectricos que permitían pensar en aplicaciones tecnológicas importantes [1]. En lo que respecta a la producción y caracterización de nuevos materiales multiferroicos, hay dos grandes puntos de interés. El primero tiene que ver con la comprensión de los mecanismos que dan origen a este efecto exótico, los cuales parecen excluirse mutuamente. Mientras el mecanismo responsable del ferromagnetismo ha sido ampliamente estudiado y es prácticamente el mismo en la mayoría de ferromagnetos, existen varios mecanismos diferentes responsables de la ferroelectricidad y en algunos casos no han sido bien comprendidos. Por lo tanto, no existe una teoría unificada que explique la coexistencia de las propiedades de ferroelectricidad y ferromagnetismo ni su posible grado de acoplamiento. Estas propiedades parecen depender no sólo de los elementos constitutivos del material, sino también de la estructura cristalina específica del mismo. El segundo punto de interés para investigar nuevos materiales multiferroicos concierne a la búsqueda de un sistema que posibilite las aplicaciones tecnológicas y la consiguiente producción de dispositivos magnetoelectricos basados en el acoplamiento de la ferroelectricidad y el magnetismo. En la actualidad se dispone de muy pocos materiales multiferroicos en los cuales las dos propiedades estén presentes a temperatura ambiente y su grado de acoplamiento sea óptimo para aplicaciones tecnológicas. Por otro lado, no existe una receta universal que permita inferir cuales composiciones específicas harán que una perovskita presente propiedades multiferroicas.

El presente trabajo pretende ser un peldaño en el proceso de búsqueda tanto de la comprensión de las propiedades inherentes a la multiferroicidad, como de nuevos materiales de tipo perovskita que exhiban propiedades magnetoelectricas. La propuesta se fundamentó en el estudio de la perovskita $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, la cual reúne algunos de los requerimientos de los materiales multiferroicos, la cual se basa en los sistemas CaMnO_3 y CaTiO_3 . Esta área de investigación en materiales multiferroicos es relativamente nueva y aún se tienen muchas preguntas por responder, no sólo es importante descubrir nuevos y mejores materiales sino contribuir a la teoría relacionada. Por tal razón, se espera que los resultados del desarrollo de este trabajo realicen un aporte sustancial a la comprensión de los mecanismos básicos que dan origen al efecto magnetoelectrico, sin sugerir aplicaciones tecnológicas específicas.

Inicialmente en este trabajo presentamos una revisión teórica que incluye los materiales de tipo perovskita; los ordenamientos magnéticos y sus propiedades más comunes y una revisión sobre la ferroelectricidad y la magnetoelectricidad en este tipo de materiales. Luego pasamos a hacer una pequeña descripción sobre las técnicas experimentales y herramientas de software utilizadas para caracterizar el material estructural, magnética y eléctricamente.

En el capítulo 3 mostramos los resultados obtenidos luego de sintetizar el material y realizarle medidas de difracción de rayos X, medidas de magnetización y polarización eléctrica. Además se realiza un análisis y una discusión sobre cada uno de estos resultados.

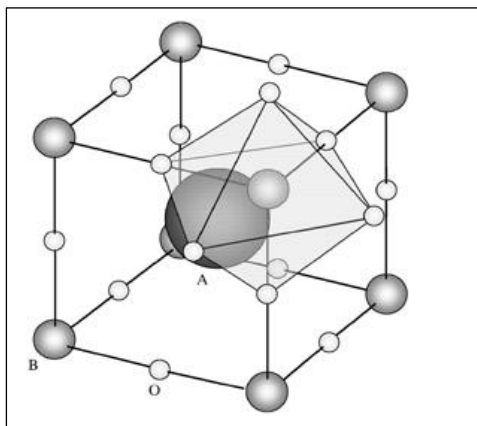
CAPÍTULO 1

1. MARCO TEORICO

1. 1. SISTEMAS TIPO PEROVSKITAS

Las perovskitas son cerámicas (sólidos que combinan elementos metálicos con no metálicos que tienen la disposición atómica de una perovskita). La fórmula química básica de las perovskitas es ABX_3 , donde A y B son cationes de tamaños diferentes, siendo A mayor que B. La estructura ideal es cúbica, pero las diferencias entre los radios A y B pueden distorsionar la estructura; sin embargo el catión A siempre se ubica en el centro de un cubo y B ocupa las posiciones de las esquinas. Los aniones X ocupan los centros de las aristas, formando octaedros alrededor de los cationes B, como se puede ver en la figura 1. Estos octaedros juegan un papel importante en las propiedades magnéticas y eléctricas de las perovskitas, como se mencionará más adelante. Ocupando la posición A se han encontrado elementos como el bario, Ba, el potasio, K, y otros elementos de la familia de las tierras raras; la posición B la pueden ocupar cerca de 50 elementos diferentes y la posición X la ocupa comúnmente el oxígeno, pero puede ser ocupada por otros elementos de la familia de los halógenos como el flúor, cloro o bromo [2]. Los materiales de tipo perovskita con el catión B ocupado por un manganeso, $AMnO_3$, son llamados manganitas. [2]

Son muy comunes las perovskitas con variaciones en la fórmula ideal ABX_3 , conocidas como Perovskitas no ideales. Las más comunes son las perovskitas dobles, con fórmula del tipo $A_2BB'O_6$ o $AA'B_2O_6$. En estas estructuras los lugares A o B pueden ocuparse con dos o más tipos de cationes. Un ejemplo del primer caso es la perovskita Ca_2CaUO_6 [2], en la cual los centros de los octaedros pueden estar ocupados o por cationes de calcio o por cationes de uranio. Los cationes B y B' se alternan por toda la estructura, como se puede ver en la figura 2.



●: Sitio A; ●: Sitio B; ○: Oxígeno

Figura 1. Estructura tipo perovskita. [2]

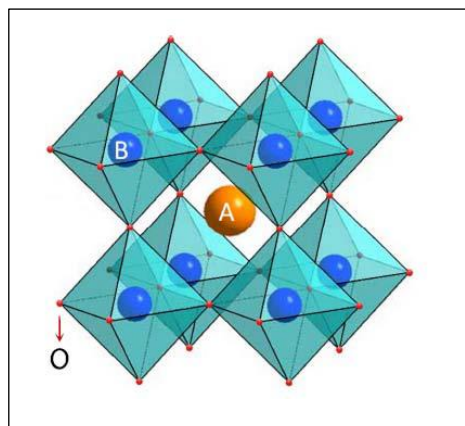


Figura 2. Estructura tipo perovskita. [2]

Un ejemplo del otro tipo de perovskitas dobles es el $\text{MgFeSi}_2\text{O}_6$ [2], en el que los cationes A y A' son los que se alternan por toda la estructura. También se puede tener el caso en el cual las posiciones B se alternen entre cationes del mismo tipo pero con valencia diferente, como el caso del $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$ [2], conocida como perovskita de valencia mixta. Entre otras variaciones de la fórmula ideal se tienen perovskitas de la forma $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$ y perovskitas no estequiométricas, $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_{6-\delta}$, como la perovskita $\text{Ca}_2\text{FeTiO}_{5.5}$ [2], donde se tiene una deficiencia de oxígeno. Como se mencionó anteriormente, la estructura ideal es cúbica; sin embargo se puede distorsionar cuando el tamaño de los cationes A es demasiado pequeño en comparación con el de los cationes B, entonces los octaedros se inclinan alterando además las propiedades ópticas, eléctricas y elásticas entre otras. En algunos casos los cationes B pueden permanecer en el centro de los octaedros, sin embargo en algunas ocasiones se pueden desplazar ligeramente quedando descentrados. Una medida del grado de distorsión de la estructura se obtiene a partir del factor de tolerancia geométrico, propuesto por Goldschmidt [3], dado por la expresión:

$$t = \frac{r_a + r_o}{\sqrt{2}(r_b + r_o)} \quad (1)$$

Donde r_a , r_b y r_o son los correspondientes radios cristalinos para los cationes A, B y el anión O, respectivamente, los cuales se encuentran reportados en tablas [4]. Para la perovskita cúbica se tiene que $t = 1$, pero para las perovskitas en general este valor varía entre $0,90 \leq t \leq 1,10$. Un valor de $t < 1$ significa que los enlaces (B-O) están bajo compresión y los enlaces (A-O) bajo tensión. La estructura alivia ese estrés por medio de la rotación de los octaedros BO_6 , cambiando a grupos espaciales como el ortorrómbico y el tetragonal, entre otros. En el caso de $t > 1$ se tiene que los enlaces (B-O) están bajo tensión y los enlaces (A-O) están bajo Compresión. Bajo tensión el ángulo de los enlaces B-O-B permanece en 180° , pero el enlace B-O puede desarrollar una energía potencial de pozo doble la cual puede implicar propiedades ferróicas. La estructura, además, puede aliviar el estrés organizándose en forma hexagonal [4]. La falta de estequiometria, la inclinación de los octaedros, los cationes descentrados, los cationes múltiples entre otros, son defectos que pueden suceder simultáneamente en casi cualquier combinación, y son estos defectos los que conllevan a uno de los principales atractivos de las perovskitas: su gran variedad de propiedades interesantes y con posible aplicación. A continuación comentaremos brevemente algunas de ellas:

- Superconductividad. Las perovskitas como el $YBa_2Cu_3O_{(7-\delta)}$, son superconductoras y generalmente evidencian alta temperatura crítica [2, 5, 6, 7].
- Magnetorresistencia. La Magnetorresistencia se determinó como la variación en la resistencia eléctrica cuando el material se somete a un campo magnético. Algunos óxidos de Perovskitas presentan el fenómeno de Magnetorresistencia gigante o inclusive Magnetorresistencia colosal, como $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ [8, 9].

- **Multiferroicidad.** Las perovskitas también ofrecen la posibilidad de encontrar un comportamiento magnetoeléctrico a temperatura ambiente. Un ejemplo de esto es la perovskita $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_6$ [10].
- **Espín Metalicidad.** Teóricamente descubiertos en 1980 durante un estudio computacional de compuestos magnéticos. Dos décadas después la espín-Metalicidad se ha reconocido en la realidad. Se pueden considerar los materiales espín metálicos como un nuevo estado de la materia en el cual los electrones responsables del comportamiento metálico comparten el mismo espín, mientras los electrones con espín opuesto son aislantes. Algunas perovskitas como la $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ presentan espín-Metalicidad [11]. Esta propiedad se manifiesta en los cálculos de densidad de estados (DOS), como muestra la figura 3, en la cual podemos ver que cerca del nivel. De Fermi, los espines con polarización hacia abajo o down tienen un comportamiento conductor, mientras que los espines arriba o up tienen un carácter aislante. Es importante mencionar que los octaedros que forman los oxígenos alrededor de los cationes B en la perovskita juegan un papel importante en las propiedades del material.

1. 2. SISTEMA TIPO CaTiO_3

La estructura de la materia condensada está regida por la disposición electrónica lo cual a la vez, establece las propiedades del sistema en sus interacciones con campos externos, eléctricos, magnéticos o la propia luz.

El conocimiento de estas propiedades ha permitido la construcción de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos variadas, diodos y transistores láseres, diodos emisores de luz sensores de gas.

El desarrollo de materiales semiconductores con propiedades óptica activa, como de fotoluminiscencia (FL), electroluminiscencia (EL) y propiedades ópticas no lineales, puede conducir al desarrollo de nuevos dispositivos que tienen un mejor rendimiento.

Semiconductores amorfos se pueden reemplazar por semiconductores monocristalino en una serie de aplicaciones, en particular cuando el factor, costo es un importante o cuando el tamaño del dispositivo es factor limitante [5]. Semiconductores de Banda ancha (3.0-4.0 eV) del tipo $ATiO_3$, para $A = Ca, Sr, Ba, Pb$ exhiben fuerte FL en la región visible, mientras este compuesto se encuentra en estado amorfo. Estudios más detallados de estos materiales, tratados químicamente por el método de precursores polimérico, demuestran que existe una relación íntima entre FL y su estado Amorfo. En estos casos no es una transición electrónica simple, porque la longitud de onda de emisión depende de la duración de onda de excitación, y esta es dependencia linear.

1. 3. TITANATO DE CALCIO

El titanato calcio $CaTiO_3$ es un material de estructura de perovskita el tipo ABO_3 con el catión B es Ti y el catión es Ca. Esta cerámica no tiene anisotropía y su estructura es cúbica a una temperatura 1580 K, tetragonal entre 1380 y 1500 K y ortorrómbica por debajo de los 1380 K. Pero está demostrado que la estructura de perovskita cúbica se puede obtener a una temperatura establecida, cuando $CaTiO_3$ se dopa con impurezas aceptoras, el Titanato de calcio se utiliza como un elemento de resistencia por la sensibilidad térmica debido a su coeficiente de temperatura negativo, además de ser un material refractario con una alta resistencia a la corrosión con soluciones cáusticas.

Se han producido avances significativos en la síntesis química de la cerámica utilizando técnicas avanzadas tales como sol-gel, precipitación, la síntesis

hidrotérmica y método de precursores poliméricos. Por otro lado, la ciencia y tecnología de los materiales, comprensión del estado químico dopante y las reacciones inducidas por el dopante es también un factor muy importante. Algunos materiales obtenidos por dopaje de CaTiO_3 han sido reportados en la literatura como $(\text{Ca}, \text{Pb}) \text{TiO}_3$, $(\text{Ca}, \text{Y}) \text{TiO}_3$, $(\text{Ca}, \text{Nb}) \text{TiO}_3$, $(\text{Ca}, \text{Sr}) \text{TiO}_3$, $(\text{Ca}, \text{Fe}) \text{TiO}_3$ estos compuestos Tienen importantes propiedades estructurales y eléctricas, óptica y también lo son de gran interés científico y tecnológico [5].

1. 4. CAMPO CRISTALINO

Gracias a la ubicación de los átomos en una estructura cristalina, se hacen presentes en el cristal algunas interacciones entre orbitales de átomos vecinos que pueden tener un efecto significativo sobre los niveles de energía de estos. Se tiene, por ejemplo, el campo cristalino, el cual es un campo eléctrico derivado de los átomos vecinos en un cristal.

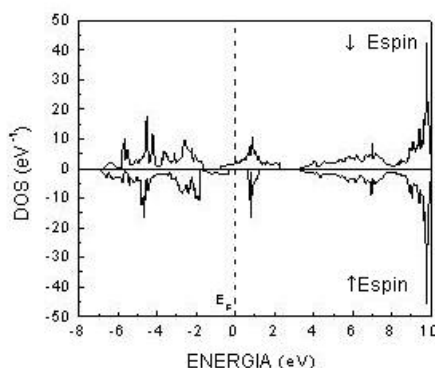


Figura 3. Configuraciones de densidad total de estados para la perovskita $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ [11].

En la teoría del campo cristalino los átomos vecinos se modelan como cargas puntuales negativas; otra teoría es la del campo ligante, la cual es una extensión de la teoría de orbitales moleculares que se enfoca en el papel de los orbitales d en el ión central y sus solapamiento con los orbitales de los iones vecinos (ligantes) [12]. Tanto el tamaño como la naturaleza del campo cristalino dependen fuertemente de

la simetría del entorno local en el cristal. En las perovskitas el entorno del catión B es octaédrico. El campo cristalino en este caso tiene su origen en las repulsiones electrostáticas entre los electrones cargados negativamente en los orbitales p del oxígeno. Los orbitales d se clasifican en dos tipos: los t_{2g} que incluyen los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , los cuales apuntan entre los ejes x , y y z y los e_g que incluyen los orbitales d_{z^2} cuyos lóbulos apuntan a lo largo del eje z y los orbitales $d_{x^2-y^2}$ que apuntan hacia ambos ejes x y y , como se esquematiza en la figura 4. Comúnmente el catión B es un metal de transición que tiene los orbitales d parcialmente llenos o parcialmente vacíos, entonces son estos orbitales d los que interactúan con los orbitales p del oxígeno. En la figura 5 se muestra el esquema de la interacción entre los orbitales d_{xy} , (a), y los $d_{x^2-y^2}$, (b), del catión B con los orbitales p_y del oxígeno. El solapamiento entre los orbitales d_{xy} y los p_y es menor que el solapamiento entre los $d_{x^2-y^2}$ y los p_y , por lo tanto el orbital d_{xy} tendrá una energía menor que el $d_{x^2-y^2}$. En la figura 5. (c) se muestra el efecto del campo cristalino en los niveles de energía para un entorno octaédrico.

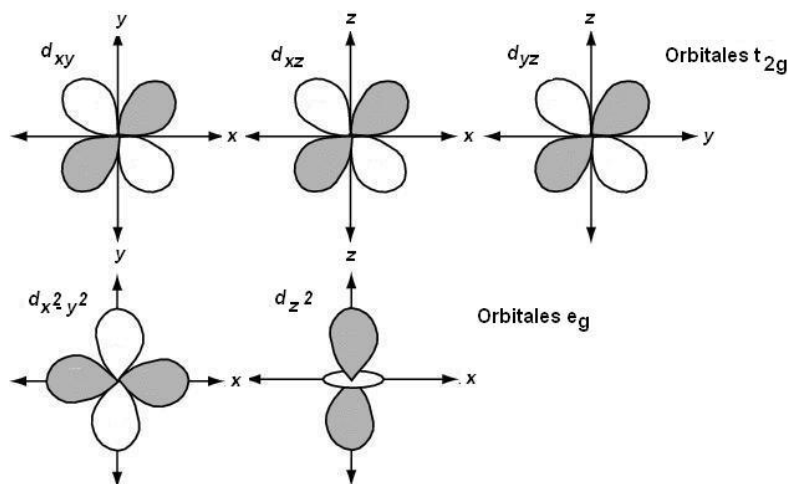


Figura 4. Esquema de la forma de los orbitales d. [12]

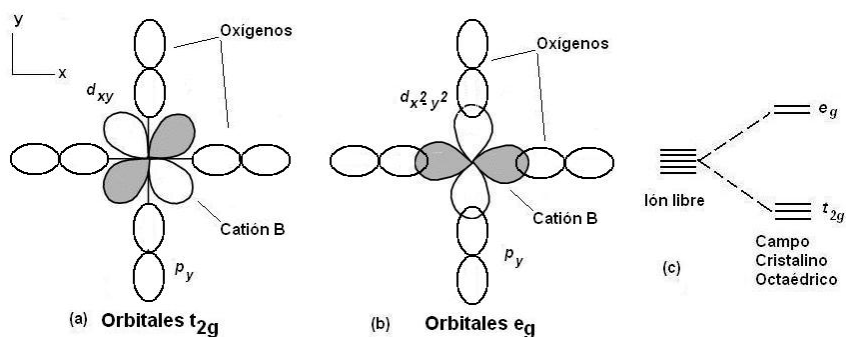


Figura 5. El campo cristalino se origina a partir de la interacción electrostática al superlaparse los orbitales del catión B y los del oxígeno, a) orbital d_{xy} , (b) orbital $d_{x^2-y^2}$, (c) niveles de energía para un ión libre y un ion en simetría octaédrica. [12]

1. 5. DISTORSION JAHN-TELLER

Debido al octaedro de oxígenos alrededor del catión B en la perovskita, también se puede dar la llamada distorsión Jahn-Teller, la cual es una distorsión cristalina espontánea, que reduce la simetría y promueve la disminución de la energía. Por ejemplo, cuando el catión B es un manganeso Mn^{+3} , tiene una configuración de niveles de energía como la mostrada en la figura 5. (c). Es posible que se dé la distorsión y los niveles de energía quedan como se muestra en la figura 6. Si el catión B es un Mn^{+4} es posible que un electrón de otro átomo vecino salte al orbital vacío e_g y tan pronto como el electrón salta se da una distorsión en el octaedro. El electrón queda en un enlace más fuerte y de tal forma el efecto Jahn-Teller tratara de localizar los electrones itinerantes.

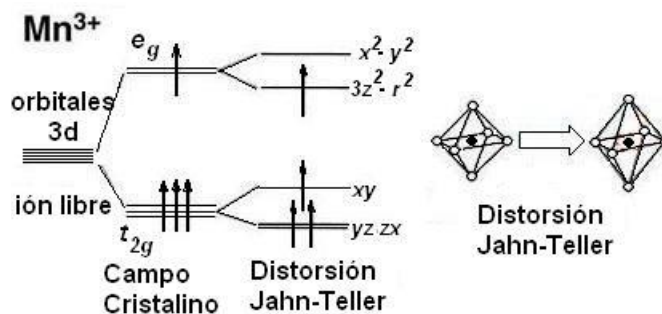


Figura 6 Esquema de la distorsión Jahn-Teller. [13]

1. 6. PROPIEDADES MAGNETICAS DE NUEVOS MATERIALES

Paramagnetismo

El estado paramagnético en los sólidos corresponde a un estado en el cual, sin la presencia de un campo magnético externo, los momentos magnéticos apuntan hacia direcciones aleatorias, debido a que la interacción entre momentos magnéticos vecinos es muy débil y éstos se pueden considerar independientes. Cuando se aplica un campo magnético, los momentos se alinean con el campo. En el estado paramagnético la susceptibilidad, definida para materiales lineales como la relación entre la magnetización del material y el campo magnético, $\chi = M/H$, es positiva y cumple la ley de Curie dada por la ecuación (2), en la cual N es el número de átomos; μ_0 es la constante permeabilidad del vacío, equivalente a $4\pi \times 10^{-7} \text{ TmA}^{-1}$; g es el factor- g espectroscópico de Landé; J es el momento angular; μ_B es el magnetón de Bohr, equivalente a $9,274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$; k es la constante de Boltzmann, $k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ y T es la temperatura.

$$\chi = \frac{N\mu_0 g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (2)$$

La constante de Curie, C , está dada por la ecuación (2)

$$C = \frac{N\mu_0 g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k} \quad (3)$$

En la figura 7 se esquematiza el comportamiento de la susceptibilidad magnética en el caso paramagnético.

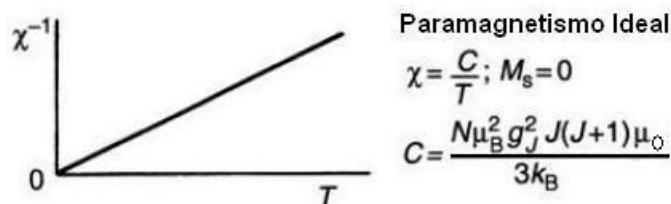


Figura 7. Dependencia de la magnetización M y del inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} con la temperatura para materiales paramagnéticos [13].

Ferromagnetismo

Los materiales ferromagnéticos se caracterizan por tener una magnetización espontánea, inclusive sin presencia de un campo magnético, debido a que todos los momentos magnéticos apuntan en la misma dirección. Para temperaturas mayores a la temperatura de transición, T_C o temperatura de Curie, los momentos magnéticos dejan de estar ordenados y el sistema se vuelve paramagnético, la magnetización espontánea desaparece. Por debajo de T_C se dice que el material está ordenado ferromagnéticamente. La susceptibilidad magnética para temperaturas por encima de T_c está dada por la ecuación (4), conocida como ley de Curie-Weiss. En esta expresión C es la constante de Curie dada por la ecuación (3); T es la temperatura y θ_p es la temperatura de Curie paramagnética o asintótica.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (4)$$

En la figura 8 se esquematiza el comportamiento de la susceptibilidad magnética en el caso ferromagnético.

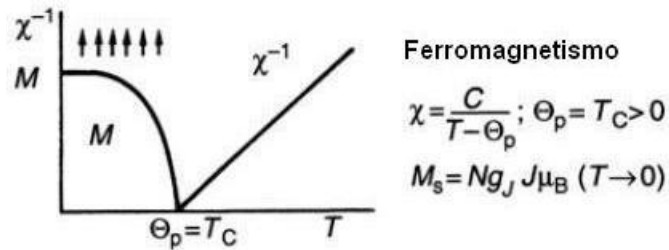


Figura 8. Dependencia de la magnetización M y del inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} con la temperatura para materiales ferromagnéticos [13].

Una de las características importantes de los materiales ferromagnéticos son las curvas de histéresis. Una curva de histéresis muestra el comportamiento de la magnetización en función del campo magnético aplicado. Como muestra el esquema de la figura 9, si la muestra se magnetiza hasta la magnetización de saturación M_s , o máxima saturación, por medio de un campo aplicado y luego el campo aplicado se reduce a cero, la magnetización llega a un valor de magnetización remanente M_r . El campo necesario para cambiar la magnetización de polaridad se llama campo coercitivo H_c . Los parámetros M_r y H_c pueden ser usados para caracterizar un ferromagneto [12].

El ferromagnetismo en los óxidos de perovskitas puede darse de varias maneras:

Antiferromagnetismo

En los materiales antiferromagnéticos, los momentos magnéticos de los vecinos más cercanos yacen de forma antiparalela. Se puede visualizar como un material con dos subredes magnéticas: en cada red, los momentos magnéticos están acoplados de forma paralela o ferromagnética entre ellos, pero los momentos de las dos redes están acoplados de forma antiparalela o antiferromagnética. Si los momentos de las dos subredes tienen la misma magnitud, la magnetización total, sin campo aplicado será cero. La susceptibilidad magnética para temperaturas por

encima de la temperatura de transición, en este caso la temperatura de Neel T_N , sigue la ley de Curie-Weiss, ecuación (4), sin embargo θ_p no coincide con la temperatura de transición como en el caso ferromagnético. El comportamiento de la susceptibilidad para los materiales antiferromagnéticos está esquematizado en la figura 14.

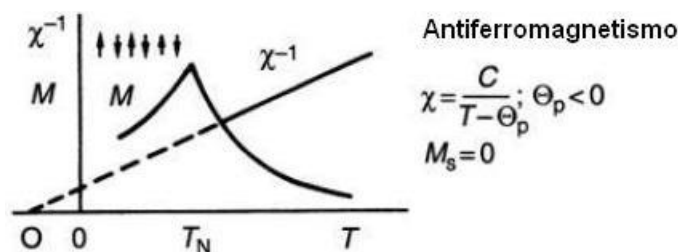


Figura 9. Dependencia de la magnetización M y del inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} con la temperatura para materiales antiferromagnéticos [13].

1.7. ELECTRÓN ITINERANTE- MODELO DE STONER

En la teoría de Stoner la fuerza fundamental para el ferromagnetismo es la energía de intercambio, la cual se minimiza si todos los electrones tienen la misma polaridad de espín. A esto se opone el aumento en la energía de banda involucrada en transferir electrones desde los estados de banda más bajos (ocupados por igual número de electrones con espín arriba y abajo)

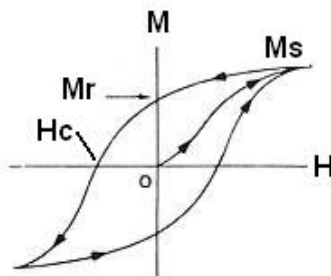


Figura 10. Curva de Histéresis, medidas de magnetización en función del campo aplicado. [13]

Hacia estados de banda de mayor energía. Como se puede ver en la figura 2.10, la transferencia de electrones es posible cuando se cumple el criterio de Stoner dado por $U_{eff}N(E_f) > 1$, donde $U_{(eff)}$ es la energía de intercambio efectiva y $N(E_f)$ es la densidad de electrones alrededor del nivel de Fermi [13].

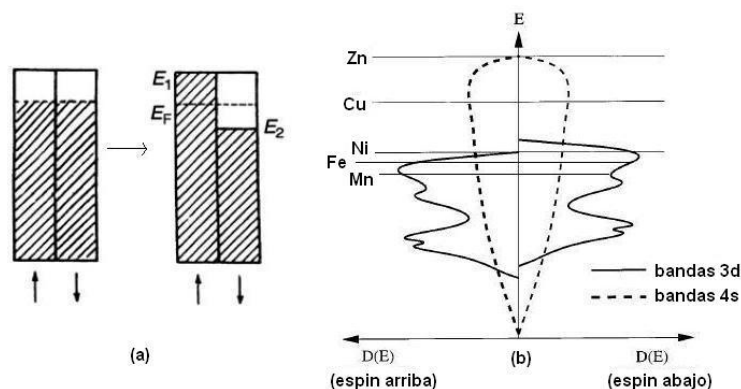


Figura 11. (a) Esquema de la estructura de bandas para el electrón itinerante, bandas 3d parcialmente llenas para el caso paramagnético (izquierda) y el caso ferromagnético (derecha) [13], (b) Esquema de las bandas 3d y 4s, para espín arriba y espín abajo. Las líneas horizontales muestran los niveles de Fermi para el Mn, Fe, Ni, Cu y Zn [1].

Sólo en bandas angostas, como la de electrones d, la energía de intercambio es mayor a la energía de banda y se puede dar una polarización de espín. Por lo tanto, los niveles d deben estar ocupados para tener un ordenamiento magnético.

1. 8. MECANISMO DE DOBLE INTERCAMBIO O MECANISMO DE ZENER

En este caso se tienen los momentos de espín deslocalizados y se tiene una interacción indirecta.

El manganeso tiene simetría octaédrica en la estructura perovskita; debido a esto el campo cristalino divide los niveles 3d en un estado t_{2g} triplemente degenerado y de

menor energía y un estado e_g doblemente degenerado y de mayor energía, como muestra la figura 11. Las reglas de Hund favorecen el alineamiento paralelo de los espines de los 4 electrones del Mn^{3+} . Cuando un electrón de un estado e_g salta a un estado desocupado de un ion vecino Mn^{4+} , éste tiende a conservar su orientación de espín, por lo cual la probabilidad de ocurrencia del salto del electrón (hopping) se ve favorecida si el espín del ion Mn^{4+} es paralelo al espín de los 4 electrones del Mn^{3+} [13].

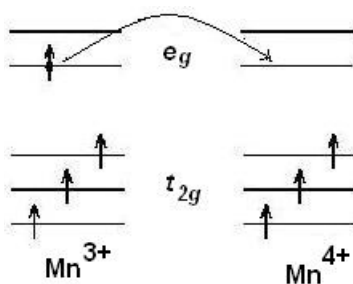


Figura 12. Esquema del mecanismo de doble intercambio. [13]

Otras consideraciones a tener en cuenta respecto a los materiales ferromagnéticos son:

1. 9. DOMINIOS MAGNÉTICOS

Weiss propuso que un ferromagneto está conformado por pequeñas regiones llamadas dominios, dentro de los cuales la magnetización total alcanza la saturación, sin embargo la dirección de magnetización puede ser diferente para cada dominio. Entre dominios adyacentes existe lo que se llama pared de dominio. Si la pared se forma es favorable energéticamente que crezca en tamaño a través del sistema tratando de formar un gran dominio orientado en la misma dirección, ya que cuesta energía tener espines vecinos con direcciones contrarias, a excepción de que haya otra interacción que impida esta alineación paralela. Esta otra interacción se denomina anisotropía magnetocristalina [12]. En la figura 12 se

presenta un esquema del efecto que produce aplicar un campo magnético sobre una estructura de dominios en un material ferromagnético.

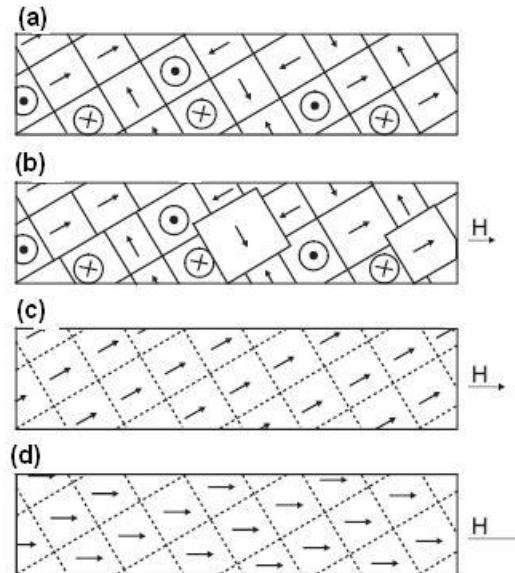


Figura 13. Esquema del efecto del campo sobre una estructura de dominios. (a) Antes de la aplicación de campo están orientados aleatoriamente, (b) con campo aplicado los dominios con magnetización paralela a H aumentan a costa de otros dominios, (c) para campos más altos, la magnetización de los dominios gira. [14]

La curva de magnetización mostrada en la figura 2.9 tiene su origen en la formación y alineación de dominios. Como se puede observar en la figura 13, la magnetización de saturación corresponde al caso cuando todos los dominios están orientados en la misma dirección o su equivalente a tener un solo dominio.

1.10. ANISOTROPÍA MAGNETOCRISTALINA

La energía potencial de una muestra ferromagnética depende de la dirección respecto a los ejes cristalinos con respecto a la cual se magnetiza. La energía es menor en la dirección fácil y se necesitará aplicar un campo mayor para hacer que la magnetización esté en la dirección difícil [15].

El efecto de esta anisotropía en la estructura de dominios es tal que impone una restricción en la dirección en la cual la magnetización se orienta en un cristal dado

cuando no se tiene un campo magnético aplicado. Además realiza una contribución importante a la energía intrínseca de las paredes de dominio y controla su espesor. La anisotropía magnetocristalina puede determinar la forma de las curvas en las medidas de magnetización DC y susceptibilidad AC [17].

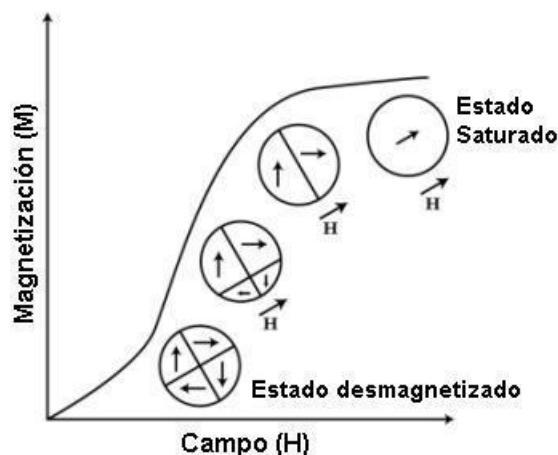


Figura 14. Distribución de las direcciones de magnetización para los dominios a medida que se aumenta el campo aplicado. [17]

En materiales en los cuales el magnetismo se origina a partir de átomos e iones de las primeras series de transición los momentos magnéticos se deben a los momentos de espín, principalmente de los electrones 3d, y éstos no están acoplados directamente con la red cristalina. En estos casos la anisotropía magnética se origina por el acoplamiento indirecto de los espines con la red vía los acoplamientos espín-órbita y órbita-red.

Cuando la fuente del magnetismo son átomos de tierras raras e iones los momentos magnéticos consisten tanto de los momentos de espín como los momentos orbitales. Hay un acoplamiento directo entre los momentos orbitales y la red y la anisotropía magnética resultante es usualmente mucho mayor que aquella para los materiales de la serie de transición con acoplamiento indirecto.

1. 11. MECANISMO DE SUPERINTERCAMBIO

El mecanismo de superintercambio favorece la interacción antiferromagnética, sin embargo también se puede dar mecanismo de superintercambio ferromagnético [12].

En algunos sistemas los momentos magnéticos están centrados en cationes metálicos como el manganeso y el hierro, los cuales pueden estar separados por aniones no-metálicos, como el oxígeno y el flúor. En estos casos no se puede hablar de una interacción directa entre momentos, el ordenamiento magnético se explica mejor por medio de interacciones indirectas: los aniones no-magnéticos intermedian el acoplamiento entre espines. La figura 15 muestra un esquema del mecanismo de superintercambio para el compuesto MnO , en el cual el oxígeno, intermedia el acoplamiento entre los espines del manganeso. Los orbitales p del oxígeno hibridizan con los estados d del Mn adyacente, debido a esto existe la probabilidad de que un electrón del oxígeno sea transferido hacia uno de los manganesos vecinos, debido al principio de Pauli, la probabilidad de transferencia es mayor para un electrón con espín opuesto al espín del manganeso. El otro electrón p del oxígeno pasa a interactuar por intercambio directo con el otro manganeso vecino, como muestra la figura 15. De esta forma estas excitaciones electrónicas favorecen indirectamente el acoplamiento antiferromagnético entre los espines $3d$ del Mn [14].

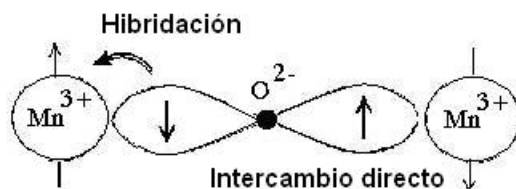


Figura 15. Esquema del mecanismo de superintercambio en el MnO . [14]

1. 12. INTERACCIONES COMPETITIVAS

En algunas redes no es posible satisfacer todas las interacciones del sistema para hallar un estado base. Esto lleva a que no se tenga un solo estado base, sino una variedad de estados de baja energía en el sistema. En este caso se dice que el sistema muestra frustración. La frustración puede llevar a un sistema tipo vidrio de espín, el cual se define como un sistema magnético aleatorio con interacciones mixtas caracterizadas por un congelamiento aleatorio pero cooperativo de los espines a una temperatura T_f , temperatura de congelamiento [12], por encima de la cual el sistema es paramagnético. Una de las propiedades experimentales más características de los sistemas tipo vidrio de espín es la irreversibilidad de la susceptibilidad DC, como muestra la figura 16, medida en el intervalo $T < T_f$ siguiendo las técnicas de Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC). En la técnica ZFC la muestra se enfría hasta bajas temperaturas en ausencia de campo magnético, luego se aplica un campo de medida y se va aumentando la temperatura mientras se realiza la medida. En estas condiciones la susceptibilidad y la magnetización tienden a cero en bajas temperaturas como en un antiferromagneto. En el procedimiento FC el sistema se enfría en presencia de un campo magnético, pasando por T_f . En este caso se desarrolla una magnetización remanente. El punto donde las curvas FC y ZFC se bifurcan coincide con la temperatura de congelamiento T_f [14].

Uno de los signos característicos del comportamiento de los vidrios de espín es un pico agudo cercano a T_f en la parte real de la susceptibilidad AC y la dependencia de éste con la frecuencia.

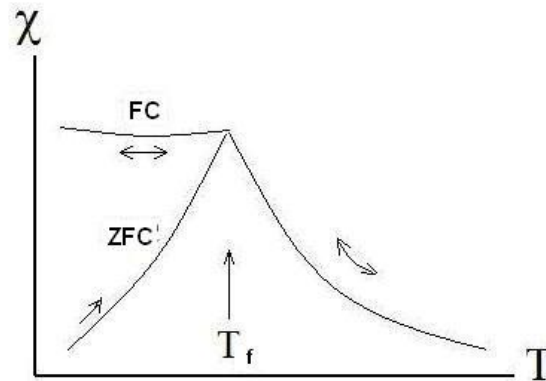


Figura 16. Medidas de susceptibilidad magnética DC en función de la temperatura para las técnicas de ZFC y FC. [14]

En esta técnica la susceptibilidad magnética se mide usando un campo magnético alterno muy pequeño de frecuencia. La parte imaginaria está relacionada con la absorción y muestra un aumento repentino cercano a T_f [12].

Otro tipo de interacciones competitivas se encuentra en los llamados *cluster glass*. En este estado magnético hay un tipo de competencia entre interacciones ferromagnéticas, debidas a la interacción de doble intercambio, e interacciones antiferromagnéticas, causadas por interacciones de superintercambio. Por ejemplo, en el $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ se tiene interacción de doble intercambio entre los espines del cobalto $\text{Co}^{+4}-\text{Co}^{+3}$, considerada ferromagnética y se tiene interacción de superintercambio entre los espines del cobalto $\text{Co}^{+3}-\text{Co}^{+3}$ y $\text{Co}^{+4}-\text{Co}^{+4}$, considerada antiferromagnética [15].

Se puede encontrar por ejemplo, un estado que consiste de *clusters* ferromagnéticos que yacen entre una matriz antiferromagnética. Los *cluster glass* también presentan las características de vidrio de espín: pico agudo cercano a la temperatura de transición para la parte real de la susceptibilidad AC y la dependencia de éste con la frecuencia. En medidas de susceptibilidad y magnetización DC los *cluster glass* presentan una gran diferencia entre las curvas ZFC y FC; la curva ZFC tiende a cero por debajo de la temperatura de transición pero presenta un máximo ancho, a diferencia de los vidrios de espín donde el pico

es agudo; la curva FC aumenta monoatómicamente por debajo de la temperatura de transición y no se obtiene saturación en temperaturas bajas y con campos altos [16, 17].

Sin embargo para algunos materiales ferromagnéticos también se han encontrado comportamientos tipo vidrio de espín en la susceptibilidad AC, o tipo cluster glass tanto en la susceptibilidad AC como en la susceptibilidad DC, los cuales se pueden originar por competencia entre interacciones, deformaciones de la red, fuerte anisotropía magnetocristalina, distribución aleatoria de los iones magnéticos, entre otros [17-21].

También se encuentran materiales nuevos que presentan los llamados sistemas re-entrant spin glass (RSG), en español sería sistemas de vidrios de espín reentrantes. En estos materiales coexisten las interacciones ferromagnéticas y vidrios de espín; estas últimas interacciones pueden destruirse fácilmente por campos bajos. Un material conocido RSG es el $(\text{Fe}_{0,65}\text{Ni}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_x$ [22]. En los sistemas RGS típicos, la irreversibilidad ocurre a temperaturas mucho más bajas que T_c , mientras en los sistemas *cluster glass* la irreversibilidad ocurre justo en $T < T_c$ [23].

1. 13. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE NUEVOS MATERIALES

Materiales dieléctricos, Polarización Eléctrica

Los materiales dieléctricos son aislantes. Cuando se les aplica un campo eléctrico pueden polarizarse, ya que las fuerzas del campo externo causan un pequeño desplazamiento relativo en las distribuciones de carga de cada signo, formando pequeños dipolos eléctricos. La polarización se define entonces como el momento

dipolar por unidad de volumen. En algunos materiales conocidos como dieléctricos lineales e isotrópicos, la polarización es proporcional al campo eléctrico siguiendo la ecuación (5), donde χ_e es la susceptibilidad eléctrica del medio; ϵ_0 es la permitividad del vacío igual a $8,8541878176 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{Nm}^2)$ y E es el campo eléctrico aplicado. También podemos expresarlo en términos del desplazamiento eléctrico dado por la ecuación (6), donde ϵ es la permitividad del material, ecuación (7). Lo anterior nos lleva a la constante dieléctrica K , ecuación (8), la cual es característica de cada material [24].

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad (5)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E} \quad (6)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (7)$$

$$K = 1 + \chi_e = \epsilon / \epsilon_0 \quad (8)$$

En la figura 17 se pueden ver las curvas de polarización en función del campo eléctrico aplicado para varios materiales. En la figura 17-(a) vemos el comportamiento para el material dieléctrico ideal con relación lineal y sin pérdidas. En las figuras 17-(b), (c) y (d) podemos observar el comportamiento para el dieléctrico lineal pero que presenta pérdidas, dieléctrico lineal sin pérdidas y dieléctrico no lineal con pérdidas, respectivamente [25].

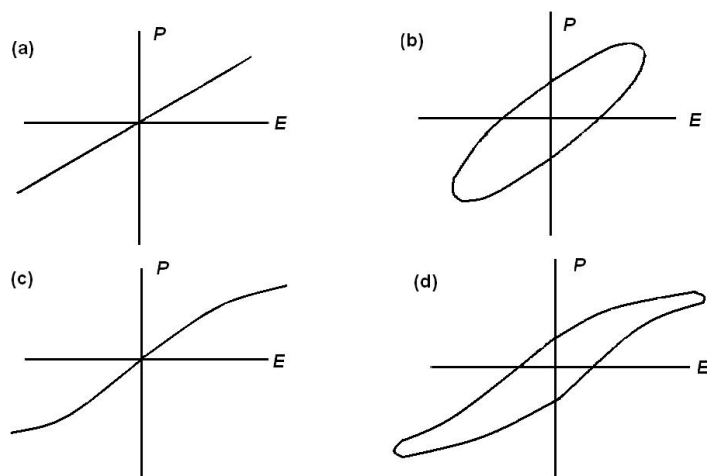


Figura 17. Medidas de polarización eléctrica en función del campo eléctrico aplicado para diferentes dieléctricos (a) lineal sin pérdidas, (b) lineal con pérdidas, (c) no-lineal sin pérdidas, (d) no-lineal con pérdidas. [25]

Ferroelectricidad

El grupo de materiales que exhiben polarización espontánea, aún en ausencia de un campo eléctrico externo, por debajo de una temperatura T_c , se les llama Ferroeléctricos. Se presenta en sistemas cristalinos de baja simetría, sistemas donde los iones positivos no tienen una disposición simétrica con respecto a los negativos, lo que da origen a un momento dipolar neto y por lo tanto genera una polarización espontánea.[26]

Algunas causas de la Ferroelectricidad son la distorsión de la red cristalina, giros en los octaedros que se forman en las fases con estructura tipo perovskita y el tamaño de los cationes involucrados. En el estado Ferroeléctrico la simetría de la fase cristalina de un material es menor en comparación con el estado paraeléctrico. T_c se considera una temperatura de transición en donde la transición en donde la estructura cristalina se distorsiona por efecto térmico facilitando la formación de dipolos y en consecuencia la formación de un momento dipolar neto en el material T_c , se llama temperatura de Curie, y corresponde a la temperatura de transición

Ferroeléctrica, que por debajo de su valor el material presenta un comportamiento ferroeléctrico y por encima la permitividad eléctrica sigue la ley de Curie - Weiss

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T+T_c} = \frac{C}{T-T_c} \quad (9)$$

ϵ_0 = Permitividad dieléctrica independiente de T

C = Constante de Curie $10^3 \text{ K} - 10^5 \text{ K}$

El ejemplo típico del comportamiento ferroeléctrico en materiales cerámicos es el titanato de bario $Ba^{+2}Ti^{+4}O_3^{-2}$. La polarización espontánea ocurre como consecuencia del posicionamiento de los iones Ba^{+2} ; Ti^{+4} ; O_3^{-2} . Dentro de la celda unidad los iones Ba^{+2} se localizan en las esquinas de la celda en un sistema tetragonal y el desplazamiento dipolar es causado por el desplazamiento de los iones Ti^{+4} y O_3^{-2} de sus posiciones iniciales, los iones O_3^{-2} están localizados ligeramente por debajo de las posiciones del Ti^{+4} el cual a la vez está ligeramente desplazado de la posición central dentro de la celda unidad, así cada momento dipolar es asociado con cada celda unidad; pero si el material es calentado por encima de su temperatura de transición Ferroeléctrica $T_c = 120^\circ\text{C}$ la celda unitaria se vuelve cubica y todos los iones ocupan posiciones con simetría cubica y el comportamiento ferroeléctrico cesa.

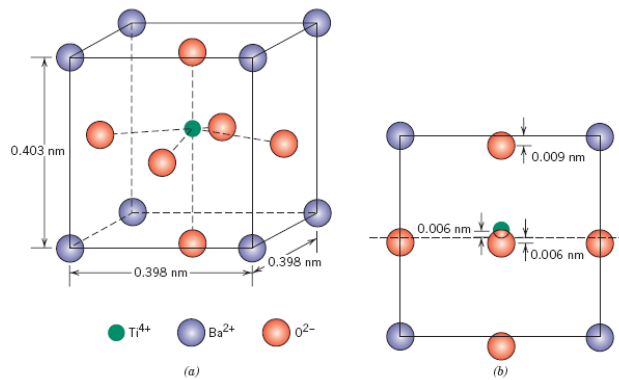


Figura 18. Distorsión fuera del centro del catión Ti^{4+} [25]

Si un dieléctrico se somete a la acción de un campo eléctrico externo el cual se incrementa lentamente desde un valor cero, el material dieléctrico se polariza hasta que un gran porcentaje de los dipolos eléctricos se alinean y la polarización se hace máxima valor llamado polarización de saturación seguidamente se disminuye el campo hasta hacerse cero permitiendo que la polarización disminuya hasta alcanzar un valor llamado polarización de remanencia P_r al hacer la inversión del campo eléctrico aplicado se incrementa de nuevo su valor, la polarización sigue disminuyendo hasta hacerse cero punto en el cual el valor para el campo eléctrico es llamado campo coercitivo E_c , el aumento progresivo del campo aplicado permite la polarización casi toda del material pero en dirección contraria al punto donde se llega a la polarización de saturación P_s . Este comportamiento se representa en las curvas de histéresis o curvas de polarización en función del campo aplicado. Otras acusas de la histéresis son debidas a las imperfecciones, defectos de puntos, impurezas, dislocaciones, bordes de grano, poros y en el caso de las cerámicas desplazamientos de paredes de dominio.

El momento dipolar de las distribuciones de carga electrónica y nuclear de cristales dieléctricos es diferente de cero para alrededor de 10 de las 32 clases cristalinas. Estos cristales con momento dipolar diferente de cero son llamados polares. Generalmente el momento dipolar de un cristal polar no se manifiesta ya que se compensa por portadores de carga que han alcanzado la superficie durante el

crecimiento del cristal, sin embargo el momento dipolar tiene un coeficiente que depende de la temperatura. Cuando un cristal polar se calienta o enfría, actúa como un dipolo debido a que usualmente no se tiene una corriente suficiente para compensar el cambio en el momento dipolar. Por esta razón los cristales polares son llamados piroeléctricos [26].

Los ferroeléctricos son un subgrupo de los piroeléctricos. Su principal propiedad es la reversibilidad de la polarización remanente por medio de un campo eléctrico. La reversibilidad es una consecuencia del hecho que la estructura polar del ferroeléctrico es una estructura no-polar ligeramente distorsionada. La reversibilidad de la polarización da origen a un comportamiento dieléctrico no lineal [26], el cual se puede apreciar en las curvas de histéresis: polarización en función del campo eléctrico aplicado. A diferencia de los materiales en estado dieléctrico normal, los ferroeléctricos presentan curvas de histéresis obtenidas al medir la polarización eléctrica en función de un campo eléctrico aplicado, como la mostrada en la figura 20, se puede observar la analogía con los materiales ferromagnéticos, aunque el mecanismo que da origen a estas propiedades es bien diferente. En la curva de histéresis se tiene también una polarización remanente P_r , la cual presenta el material cuando el campo aplicado se vuelve cero luego de lograr la polarización de saturación P_s y se tiene un campo coercitivo E_c , el cual es el campo necesario para cambiar de dirección la polarización. Sin embargo, mientras en la histéresis magnética los dominios magnéticos ya existen y el campo los orienta, en la histéresis eléctrica los dominios tienen que ser formados y luego orientados. La Ferroelectricidad desaparece por encima de una temperatura de transición, llamada también temperatura de Curie T_c y el cristal pasa a ser paraeléctrico. En el punto de transición la constante dieléctrica generalmente exhibe un pico. Otras propiedades también exhiben un comportamiento anómalo en el punto de transición, como la piezoelectricidad [26]: efecto electromecánico por el cual fuerzas mecánicas sobre un material ferroeléctrico pueden producir una respuesta eléctrica, o fuerzas eléctricas una respuesta mecánica.

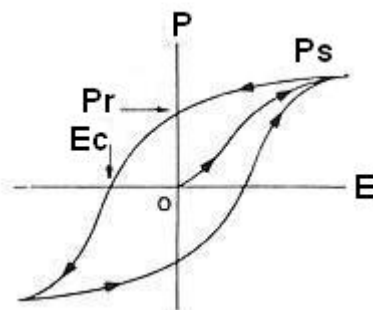


Figura 19. Curva de histéresis, medidas de polarización en función del campo eléctrico. [25]

En los óxidos de perovskitas convencionales (ABO_3 , ej.: BaTiO_3), la polarización espontánea se alcanza por la distorsión “off-center” del catión pequeño metálico de transición (B) en el centro de los octaedros de los aniones (oxígenos), como se muestra en la figura 21.

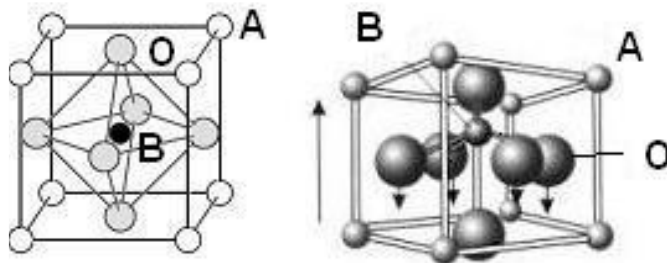


Figura 20. Distorsión fuera del centro del catión B. [25]

Las distorsiones están determinadas por un balance entre las repulsiones de corto alcance entre nubes de electrones, las cuales favorecen la estructura no-ferroeléctrica y consideraciones adicionales de los enlaces, las cuales favorecen la fase ferroeléctrica. En las perovskitas es la estabilización del campo ligante la que hace más estable la distorsión por medio de una covalencia entre el oxígeno y el catión B. Esta distorsión genera un dipolo eléctrico [1, 27, 28].

En la perovskita cúbica $BaTiO_3$, los orbitales d del titanio (Ti^{4+} con configuración electrónica $[Ar] 3d^0$) están vacíos; el desplazamiento de este catión en cualquier dirección causa una rehibridización con los orbitales p del oxígeno, lo cual disminuye la energía a medida que los iones de oxígeno transfieren carga a estos orbitales. Como se puede ver en la figura 19, si los orbitales d están vacíos, el enlace catión B-oxígeno será más favorable, mientras que si los orbitales d están ocupados el enlace no será tan favorable [1].

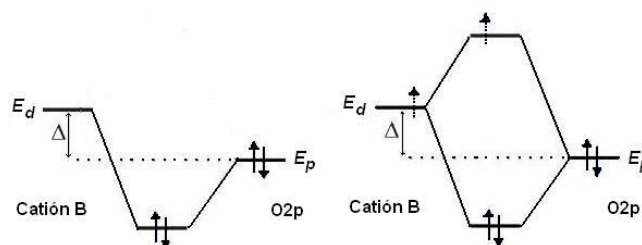


Figura 21. Esquema de los niveles de energía para el enlace catión B-Oxígeno. [28]

Para que se cumpla lo anterior, los orbitales d del catión B deben estar vacíos. Esto se conoce como la regla del d^0 -ness, sin embargo esto no es condición suficiente para explicar la ferroelectricidad. En otro tipo de materiales, como la perovskita $BiMnO_3$, parece haber otro mecanismo responsable de la ferroelectricidad, en el cual el catión A cumple un papel importante. En esta perovskita el bismuto (Bi^{+3}) tiene una configuración electrónica de la forma: $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$, según parece el par $6s^2$ hibridiza con los orbitales p del oxígeno, Bi $6s$ -O $2p$, lo cual produce una distorsión ferroeléctrica. Este mecanismo del par s^2 parece ser el responsable de la ferroelectricidad en materiales como $BiFeO_3$, $PbVO_3$ y $PbTiO_3$ [28].

Magnetoelectricidad - Materiales Multiferroicos

Los materiales multiferróicos son materiales que presentan simultáneamente ferroelectricidad y ferromagnetismo. Esto significa, que presentan magnetización

espontánea que puede ser reorientada por medio de un campo magnético y presentan además polarización eléctrica espontánea que puede ser reorientada por medio de un campo eléctrico. En algunos materiales además se puede presentar ferroelasticidad. Los primeros multiferroicos encontrados fueron las Boracitas del tipo $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$, sin embargo fue imposible dilucidar los mecanismos responsables tanto de la ferroelectricidad como el ferromagnetismo, debido a su compleja estructura.

La búsqueda de otros materiales con estas propiedades empezó en Rusia en los años 50, a partir de los óxidos de perovskitas. Se han encontrado muchos otros materiales que presentan propiedades magnéticas y propiedades eléctricas, pero estos fenómenos no están acoplados, lo cual resta su interés tecnológico. Desde el punto de vista físico se tienen dos grandes preguntas: Cuáles son las condiciones y las restricciones, que determinan la posibilidad de combinar en un único sistema propiedades magnéticas y ferroeléctricas, como veremos más adelante parece ser que un mecanismo inhibe al otro. La otra pregunta es: Dado el sistema multiferroicos, cuál es el acoplamiento entre los diferentes grados de libertad?. La posible aplicación principal de estos materiales sería en dispositivos de grabación, memorias, donde se tendría un grado de libertad adicional al tener la posibilidad de grabar y leer tanto con campos magnéticos como con campos eléctricos.

Para estudiar las diferentes formas de combinar la ferroelectricidad y el ferromagnetismo partimos de estudiar materiales que presentan estas dos propiedades. A continuación veremos algunos ejemplos.

a) YMnO_3

Este material es un ejemplo de la multiferroicidad en las manganitas hexagonales (figura 23-(a)), en las cuales el campo cristalino produce una separación de los niveles d del Mn , como se muestra en la figura 23 -(b), tal que el nivel d_{z^2} queda

desocupado permitiendo una hibridización con los niveles p del oxígeno en una sola dirección, la ferroelectricidad por lo tanto es uniaxial, se presenta en el eje c y se tiene un fuerte acoplamiento entre el ordenamiento magnético y el eléctrico. [27]. La perovskita $YMnO_3$ en su forma cúbica no es ferroeléctrica.

b) $BiMnO_3$

Este material cristaliza a alta presión en una perovskita altamente distorsionada que es ferroeléctrica y ferromagnética, lo cual es inesperado. Los 4 electrones $3d$ del Mn^{+3} deberían llevar a una distorsión Jahn-Teller del octaedro de oxígenos alrededor, el cual, combinado con la interacción de superintercambio debería causar un ordenamiento magnético de antiferromagnetismo y una estructura centrosimétrica. Los cálculos indican que el par $6s^2$ del bismuto juega un papel tanto en estabilizar el ferromagnetismo como en inducir la distorsión ferroeléctrica, ya que la combinación de la distorsión estructural y la reducción del solapamiento

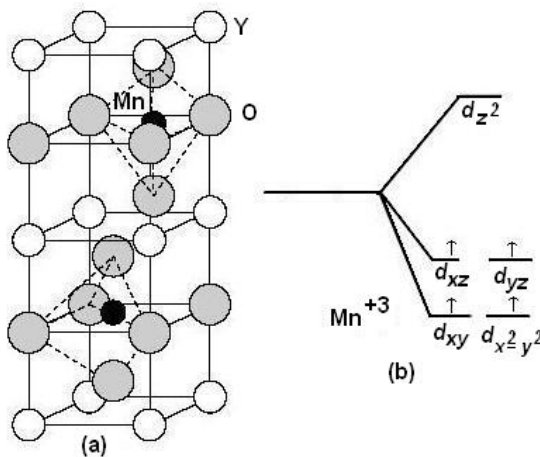


Figura 22. (a) Manganita Hexagonal, (b) Esquema de los niveles de energía $3d$ del Mn debido al campo cristalino hexagonal. [28]

Mn $3d$ -O $2p$ reduce la fuerza de la interacción de superintercambio antiferromagnética, lo cual hace la interacción ferromagnética más favorable. La inestabilidad ferroeléctrica parece ser causada por el bismuto moviéndose en oposición a la jaula de oxígeno-manganeso. La ocupación de los niveles d del Mn,

continúa inhibiendo el desplazamiento del catión B, la ferroelectricidad ocurre por el inusual comportamiento del catión A. Otros ejemplos: BiFeO_3 , PbVO_3 [1, 28].

c) $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$

La perovskita PbTiO_3 es ferroeléctrica; esta propiedad puede deberse tanto a la distorsión del catión B, titanio, como a la distorsión del catión A, plomo; sin embargo el primer mecanismo es el más aceptado. Un intento de crear materiales multiferróicos es partir de un óxido de perovskita con propiedades ferroeléctricas bien estudiadas y doparlo con iones magnéticos. En este caso se tienen para el PbTiO_3 los siguientes parámetros estructurales: $a = b = 3,899 \text{ \AA}$, $c = 4,15 \text{ \AA}$, Distorsión de red: $c/a \approx 1,064$. Al ir dopando el material con manganeso en el sitio del titanio, hasta tener la fórmula $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ se encuentra una variación de los parámetros de red de la forma: $a: 3,899 \text{ \AA} \rightarrow 3,928 \text{ \AA}$, $c: 4,15 \text{ \AA} \rightarrow 4,036 \text{ \AA}$, $c/a: 1,064 \rightarrow 1,028$ [10].

Como se puede ver, aunque se reemplacen algunos átomos de titanio con manganeso sigue habiendo una distorsión en la red, y sigue presentándose ferroelectricidad. Gracias a la presencia de los iones magnéticos se presentarán también propiedades magnéticas. Otros ejemplos: $\text{PbFe}^{3+}_{0,5}\text{Nb}^{5+}_{0,5}\text{O}_3$ con temperatura de transición eléctrica: $T_{FE} = 387 \text{ K}$ y transición magnética: $T_N = 134 \text{ K}$ [1].

d) Ferroelectricidad debido al ordenamiento magnético

En otros materiales como el RMnO_3 ($R=\text{Tb, Gd}$), el ordenamiento magnético es en forma de espiral y la ferroelectricidad parece surgir debido, precisamente, a ese ordenamiento [1]. Estos sistemas no han sido muy estudiados, sin embargo se sostiene en algunos artículos que en general, los magnetos en espiral son ferroeléctricos [29].

Acoplamiento Magnetoeléctrico

Como se mencionó inicialmente, muchos materiales pueden presentar propiedades magnéticas y propiedades eléctricas, sin embargo estas no se presentan simultáneamente. Para aplicaciones tecnológicas es muy importante tener estas dos propiedades acopladas. Un ejemplo es la perovskita $Pb(Fe_{1-x}Ti_x)O_3$, la cual exhibe ordenamiento ferroeléctrico y ferromagnético a temperatura ambiente. La transición eléctrica se da a 420°C y la magnética a 270°C, como lo reportan Palkar y Malik [10]. Como se puede observar en la figura 24-(a) se obtiene un pico alrededor de 420°C el cual corresponde a una transición ferroeléctrica, pero también se observa un pico ancho alrededor de 260°C. En sistemas ordenados magnéticamente, esta anomalía dieléctrica cerca de la transición magnética se predice mediante la teoría de transiciones de fase de Landau-Devonshire. Tal anomalía surge de la influencia que tiene el orden magnético al desaparecer, en el orden eléctrico.

En las curvas de histéresis de la figura 24-(b) se puede ver el acoplamiento de las dos propiedades, ya que el campo magnético aplicado orienta los dipolos eléctricos. En la figura 25-(a) la magnetización en función de la temperatura para el $Pb(Fe_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ evidencia un ordenamiento magnético a una temperatura próxima a la temperatura ambiente. El carácter ferromagnético del sistema es corroborado en curvas de histéresis de magnetización en función del campo magnético aplicado figura 25-(b)

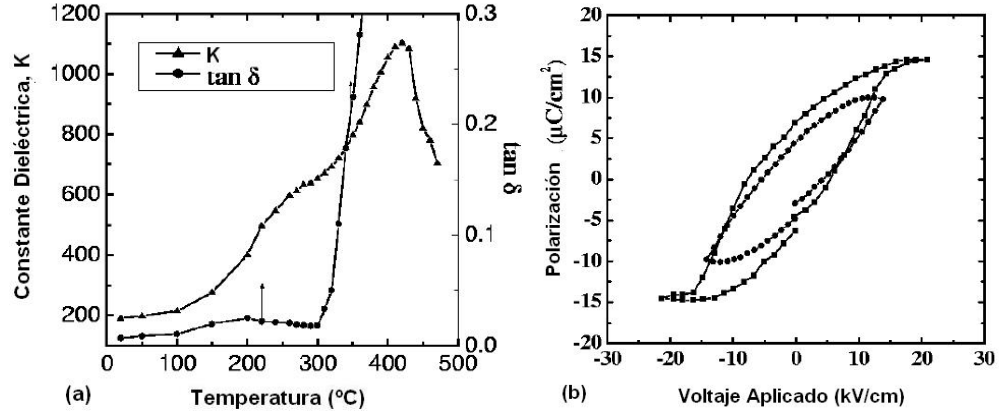


Figura 23. Medidas eléctricas para el $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$: a) Constante dieléctrica y $\tan \delta$ en función de temperatura, b) ciclo de histéresis ferroeléctrico para una pastilla sin polarizar (cuadros) y polarizada a 2 teslas (círculos) [10].

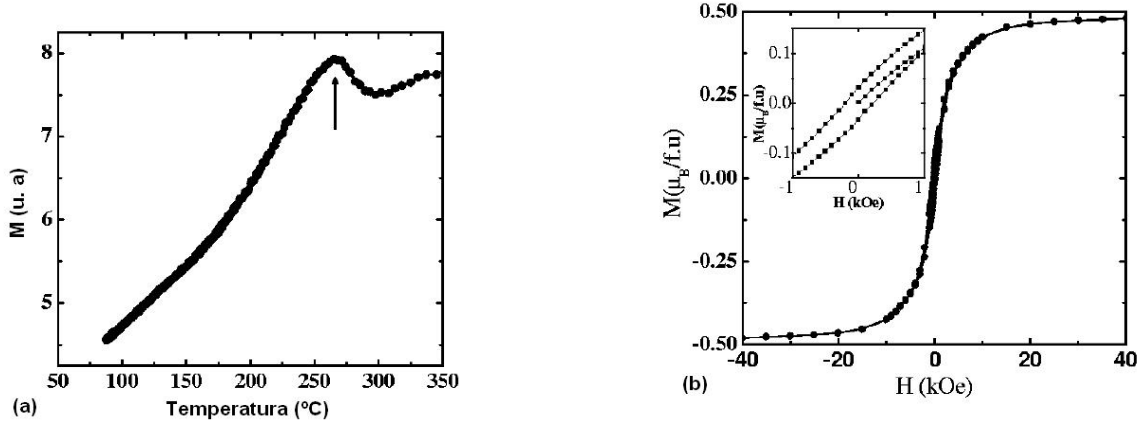


Figura 24. Medidas magnéticas del $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$: a) Magnetización AC en función de la temperatura, $H = 1,1$ Oe a una frecuencia de 245 Hz, b) magnetización en función de campo a una temperatura de 300 K [10]

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 PROCESO REACCIÓN DE ESTADO SOLIDO

La síntesis del material se realiza por medio de la Reacción de estado sólido o método cerámico, el cual permite obtener el material deseado manteniendo siempre los precursores en su fase sólida; esto permite conseguir estructuras cristalinas propias de este estado de la materia.

El método de reacción de estado sólido parte de óxidos precursores en polvo. La cantidad de cada óxido precursor a utilizar se debe calcular estequiométricamente de acuerdo a la fórmula química de la perovskita a obtener y de la pureza del óxido.

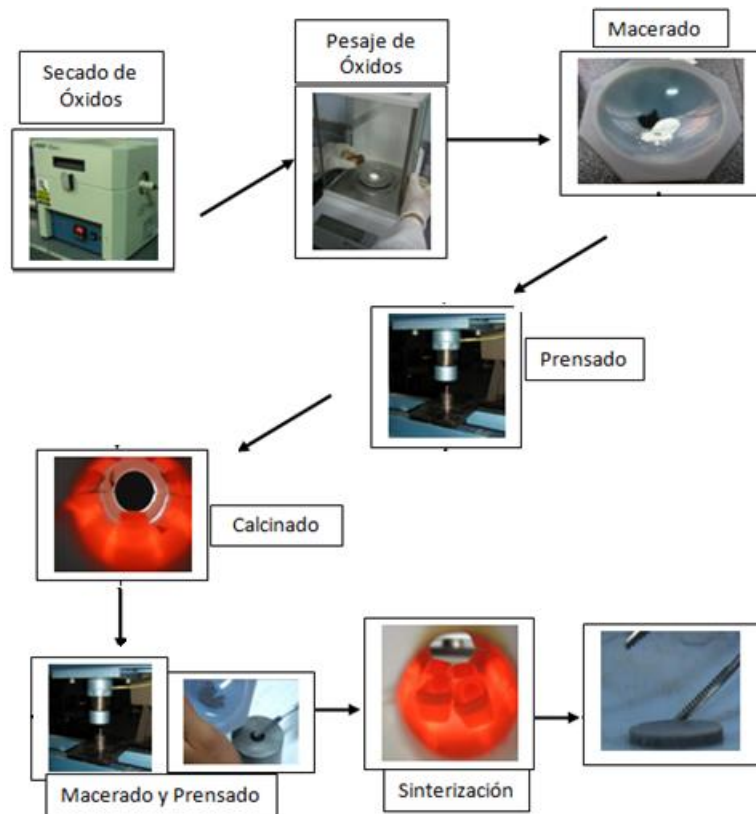


Figura 25. Proceso de producción de muestras por reacción de estado sólido

La producción en sí de muestras por el método cerámico se logra en cuatro etapas a saber:

1. Secado y Pesaje
2. Macerado y compactación
3. Calcinación
4. Sinterización

La etapa de secado es la primera y primordial por dos razones: la primera es lograr pesar las cantidades correctas de los óxidos precursores, lo cual no sería posible si los distintos polvos se encuentran húmedos, ya que cada tipo de óxido tiene su propia afinidad con la humedad y por tanto tiene un porcentaje en peso de agua

distinto. La segunda razón se relaciona con las etapas de calcinación y sinterización pues al tratarse de tratamientos a temperaturas elevadas, la presencia de humedad en el material puede causarle fracturas o cambios en la composición química durante el proceso de horneado. Para llevar a cabo el proceso de secado basta con calentar los reactivos a unos 200°C durante 30 minutos en un horno, luego de lo cual se procede a pesar en una báscula con la precisión adecuada.

Una vez se tienen las cantidades de los materiales precursores se procede a mezclarlos en un mortero de ágata, proceso durante el cual simultáneamente se muele la mezcla disminuyendo el tamaño de los granos hasta obtener un color y textura muy bien definidos. Cuando ya se tiene lista la mezcla se introduce en un molde o matriz construido de acero y se compacta en una prensa aplicando una fuerza de hasta 50 kilo-Newtons, luego se retira la muestra del molde ya en forma de pastilla.

Luego ésta se introduce en un horno y se eleva a temperaturas cercanas al punto de fusión de los óxidos que intervienen teniendo cuidado de no sobrepasar dicho límite. Esto favorece la reacción de los distintos óxidos y da lugar a la formación de la fase buscada, es decir la perovskita. A este proceso se le conoce como calcinación. Si bien es cierto que en este punto ya se debe tener la estructura deseada, lo más probable es que se formen simultáneamente otras fases que deben ser eliminadas posteriormente mediante tratamientos térmicos.

El proceso por el que se consigue que pequeñas partículas de un material se mantengan unidas por difusión en estado sólido se llama *sinterización*. En la fabricación de cerámicos este tratamiento térmico se basa en la transformación de un producto poroso y compacto en otro denso y coherente. Las partículas coalescen por difusión en estado sólido a temperaturas muy altas pero por debajo del punto de fusión del compuesto que se desea sinterizar, la difusión atómica tiene lugar entre las superficies de contacto de las partículas a fin de que resulten

químicamente unidas [30], con lo cual se logran granos de hasta varias decenas de micrómetro en tamaño unidos entre sí a través de cuellos como se ve en la fotografía de la figura 27. La sinterización es otro proceso térmico, posterior a la calcinación, y permite la eliminación de fases secundarias en el material. El aumento en el tamaño de los granos y la formación de los cuellos entre estos mejoran las propiedades físicas del sistema.

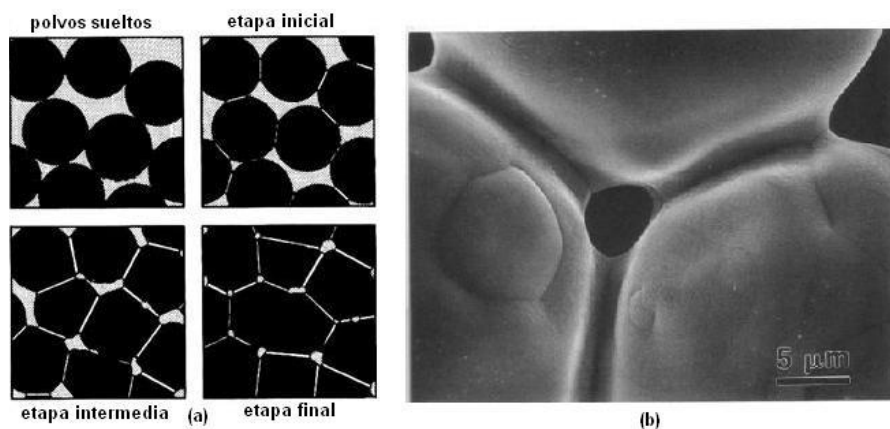


Figura 26. (a) Etapas alcanzadas durante el proceso de sinterización, comenzando con pequeños granos compactados hasta llegar a granos de mayor tamaño unidos entre sí a través de cuellos. (b) Se aprecia una fotografía tomada con un microscopio electrónico de barrido (SEM), de un material en su etapa final [31]. Se puede apreciar la formación de cuellos entre granos.

Comúnmente es necesario realizar varios tratamientos térmicos, en los que pueden variar tanto la temperatura a la cual se expone la muestra, como el tiempo que dura este proceso.

2. 2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Difracción de Rayos X

Un cristal se puede definir como un sólido compuesto de átomos, iones o moléculas organizados en un patrón periódico en tres dimensiones [32]. Estos átomos, iones o moléculas distribuidas regularmente en el cristal actúan como dispersores de los rayos X, ya que éstos son ondas electromagnéticas con longitud de onda equivalente a las distancias interatómicas en los cristales. Los patrones de difracción que se obtienen son característicos del tipo de material y de su estructura cristalina, por lo tanto la técnica de difracción de rayos X es fundamental en el momento de caracterizar estructuralmente un material cristalino.

Los rayos X se producen de dos maneras. La primera es desacelerando electrones con blancos metálicos, lo cual produce un amplio espectro continuo. La segunda forma es excitando los electrones de las capas cerradas en los átomos del blanco, lo que produce líneas bien definidas en un espectro que se diría discreto. Al bombardear un blanco de cobre usando electrones se produce una línea bien definida denominada $\text{CuK}\alpha$, con una longitud de onda de 1.5406 \AA , la cual se encuentra ubicada en medio del rango requerido para cumplir la condición de difracción en cristales. Por esto es la más utilizada en los equipos de difracción modernos.

La condición principal para que ocurra difracción fue planteada por W.L. Bragg [24] y se conoce como Ley de Bragg, ecuación (10), donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo que forma el rayo incidente con el plano, λ es la longitud de onda y n es algún número entero positivo.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (10)$$

Esta condición considera los cristales como si fueran arreglos de planos paralelos, periódicamente espaciados una distancia d , que causan reflexión especular parcial.

Es decir que una fracción de la intensidad de la onda incidente se refleja en cada plano mientras el resto sigue penetrando el cristal para reflejarse en planos subsiguientes (Ver figura 28). Cada plano refleja alrededor de 10^{-3} a 10^{-5} de la radiación incidente. Para que ocurra difracción la diferencia de caminos ópticos, $2d\sin\theta$, debe ser igual a un número entero de veces la longitud de onda,

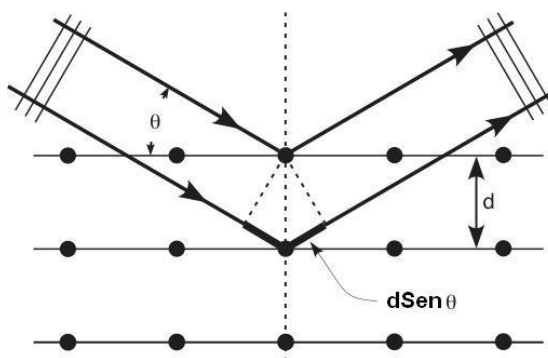


Figura 27. Reflexión especular de un haz sobre planos paralelos en una red cúbica. [24]

Por construcción la ley de Bragg es consecuencia de la condición de la periodicidad de la red cristalina, pero no se ocupa de la disposición que los átomos tienen sobre la misma. No obstante, esta información está contenida en la intensidad relativa de los diferentes órdenes de difracción para una familia de planos determinada.

El primer método empleado para hacer difracción de rayos X fue el de Laue, después vino el de cristal rotante. Sin embargo, estos tienen una desventaja: el haz de rayos X se debe hacer incidir sobre un monocristal. Dado que obtener monocristales es una tarea ciertamente complicada, en la mayoría de las aplicaciones se suele utilizar un método mucho más versátil que los mencionados: el método para muestras en polvo. La técnica de rayos X para muestras en polvo fue desarrollada independientemente en 1915 por Debye y Scherrer, en Alemania, y en 1916 por Hull en los estados unidos [32]. Consiste en hacer incidir un haz

monocromático de rayos X sobre una muestra que efectivamente se encuentra en forma de polvo, o bien sobre una muestra policristalina.

Refinamiento Rietveld

El refinamiento Rietveld o refinamiento por el método de Rietveld es una técnica desarrollada por Hugo Rietveld en 1969 para la caracterización de materiales cristalinos. Este método usa una aproximación de mínimos cuadrados para minimizar la diferencia entre un difractograma experimental y un difractograma calculado utilizando un modelo estructural aproximado y unos parámetros que permitan distribuir las intensidades de las diferentes reflexiones en el difractograma. Este método no usa las intensidades integradas de los picos de difracción, sino que emplea todo el difractograma de polvo, resolviendo, al menos en parte, el problema de solapamiento de picos. La función a minimizar es el residuo:

$$S_y = \sum_i w_i |y_i(obs) - y_i(cal)|^2 \quad (11)$$

Donde $y_i (obs)$ y $y_i (cal)$ son la intensidades observadas y calculadas, respectivamente, en el paso i -ésimo y w_i es el peso asignado a cada punto $w_i = 1/y_i$. La sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma.

La intensidad calculada para cada punto $y_i (cal)$ se obtiene como suma de las contribuciones de todas las reflexiones k que contribuyen con la intensidad a ese punto del difractograma, más la contribución del fondo del difractograma. Las intensidades se calculan entonces por medio de la ecuación:

$$y_i(calc) = s \sum L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (12)$$

en esta ecuación s es el factor de escala de la fase pura estudiada; k representa los índices de Miller, $h\ k\ l$, para una reflexión de Bragg dada; L_k contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad; \emptyset es la función del perfil de reflexión; P_k es la función de la orientación preferente; A es el factor de absorción, el cual depende de la geometría del difractómetro principalmente; y_{bi} es la intensidad de fondo para el paso i -ésimo; y F_k es el factor de estructura para la k -ésima reflexión de Bragg, dado por la ecuación:

$$Fk = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \exp\left[-\frac{B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right] \quad (13)$$

dónde: h, k, l son los índices para la k -ésima reflexión; x_j, y_j y z_j son las coordenadas fraccionarias del j -ésimo átomo en el modelo; N_j se refiere a la multiplicidad de la ocupación de los átomos; f_j es el factor de forma atómico del j -ésimo átomo; B_j es, en una aproximación isotrópica, el parámetro de desplazamiento atómico del j -ésimo átomo; θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X; λ es la longitud de onda del rayo incidente.

Para la función que simula el perfil tenemos varias opciones de funciones analíticas las cuales generan una función normalizada. Estas funciones perfil son típicamente descritas por tres parámetros: su posición ($2\theta_k$), una intensidad I_0 y el ancho de la función representado por el ancho del pico a media altura. Algunas funciones perfil simétricas son:

$$\frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp(-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2) \quad \text{Gaussiana (G)} \quad (14)$$

$$\frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi} \left\{ 1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right\}^{-1} \quad \text{Lorentziana (L)} \quad (15)$$

$$\eta L + (1 - \eta)G \quad \text{Pseudo-Voigt (pV)} \quad (16)$$

η puede refinarse como una función lineal de 2θ , mediante: $\eta = NA + NB (2\theta)$, donde NA, NB son variables refinables. Para las ecuaciones anteriores se tiene que $C0 = 4 \ln 2$; $C1 = 4$ y Hk es el ancho completo a media altura (FWHM: full-width-at-half-maximum) de la reflexión k-ésima. En la figura 29 se presenta un ejemplo de las funciones perfil Gaussiana, Lorentziana y pseudo Voigt con parámetro de mezcla $\eta = 0,5$.

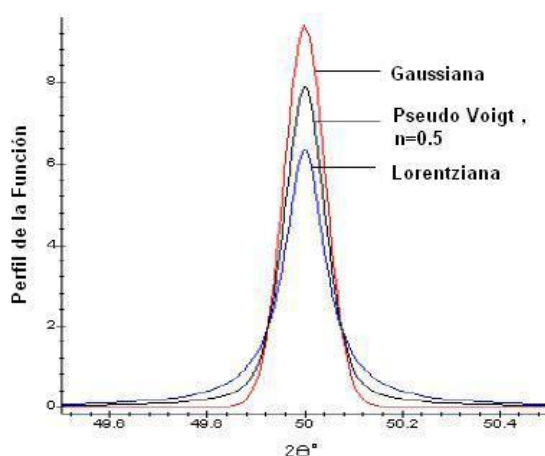


Figura 28. Comparación entre una función Gaussiana, Lorentziana y pseudo Voigt, con $\eta = 0,5$. [33]

Entre los factores que influyen en la intensidad de los picos de difracción podemos distinguir cuatro categorías, ellas son [33]:

- Factores estructurales. Los cuales son el factor de dispersión atómica, el factor de estructura, polarización, multiplicidad y temperatura.
- Factores instrumentales. Son la intensidad del haz de rayos X proveniente de la fuente, la eficiencia del difractómetro, el ancho de la rendija para los rayos dispersados y la divergencia axial permitida.

- Factores de la muestra. Entre los que tenemos la absorción, el tamaño de los cristalitos, el grado de cristalización y la orientación de los cristalitos.
- Factores en la medida. Son el método para la medida del área de los picos, el método en la obtención del fondo, consideración de los picos producidos por la radiación $K_{\alpha 2}$ y el grado de suavizado empleado.

Todos estos parámetros se pueden tener en cuenta en las diferentes expresiones utilizadas para cada uno de los términos de la ecuación (12).

Algunos de los criterios numéricos utilizados en el método Rietveld para estimar la validez de un ajuste se presentan a continuación:

$$R_F = \frac{\sum |I_k(\text{obs})^{1/2} - I_k(\text{calc})^{1/2}|}{\sum I_k(\text{obs})^{1/2}} \quad \text{Factor de estructura} \quad (17)$$

$$\chi = [S_y / (N - P)^{1/2}] \quad (18)$$

χ Es el indicador de la 'bondad del ajuste', valores de $\chi^2 \leq 1,3$ son considerados como satisfactorios y valores de $R_F < 10 \%$.

I_k es la intensidad asignada a la reflexión k-ésima de Bragg; S_y es el residuo dado por la ecuación (11); N el número de observaciones independientes y P el número de parámetros refinados. Los valores obtenidos para estos factores de ajuste son una buena guía en el momento de decidir si un ajuste es o no satisfactorio, sin embargo se deben acompañar por un análisis visual de la comparación de los difractogramas observado y calculado.

El refinamiento por el método de Rietveld se puede realizar a través de varios programas para computador. Uno de los más utilizados es el programa *General Structure Analysis System* GSAS, desarrollado en Los Alamos [34]. Este programa se puede utilizar junto con la interfaz gráfica EXPGUI.

Medidas realizadas

Para realizar la difracción de rayos X sobre el sistema $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ se utilizó un difractómetro PANalytical X'Pert's con longitud de onda $\lambda = 1,5406\text{\AA}$. Los patrones fueron tomados con un ángulo 2θ entre 20 y 80 grados con un paso de 0,02 grados y un tiempo de exposición de 1 segundo. Para realizar el refinamiento por el método Rietveld se usó el programa GSAS.

2. 3. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

Esta técnica permite obtener información acerca de los parámetros superconductores y de las propiedades magnéticas de los materiales. Dentro de las propiedades superconductoras que pueden ser analizadas está: Temperatura crítica, Campo crítico termodinámico, Fracción superconductora, Longitud de coherencia y Longitud de penetración.

Las medidas de magnetización pueden ser realizadas usando un campo magnético tanto DC como AC. Para el proceso experimental las medidas de magnetización fueron realizadas en un magnetómetro comercial con sensor SQUID (Dispositivo superconductor de interferencia cuántica), producido por equipo Quantum Design (modelo MPMS-5S), en la Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto-Alegre Brasil).

El magnetómetro superconductor es capaz de producir campos magnéticos hasta de 50 kOe y se pueden realizar mediciones dentro de un rango de temperaturas entre 1.7 y 400 K, con una precisión de 0.01 K. La susceptibilidad magnética puede ser medida en campos hasta de 50 kOe, con una precisión de 5×10^{-9} emu. El software provisto por el fabricante permite controlar todas las funciones del equipo. En la figura 33 se presentan los principales componentes de un sistema SQUID y en la figura 31 se presenta el magnetómetro SQUID utilizado para las medidas experimentales realizadas [35].

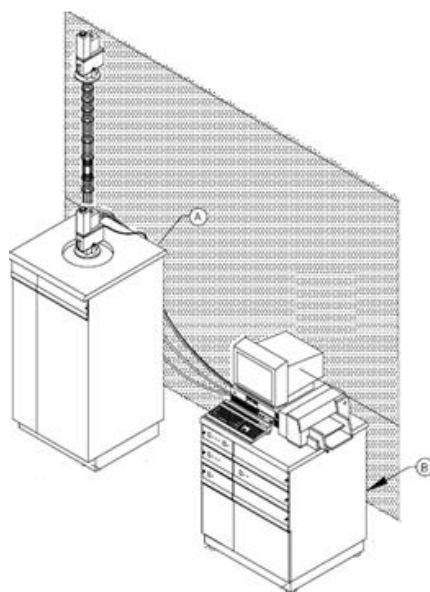


Figura 29. Esquema general del magnetómetro SQUID. En la parte A se destaca el sistema criogénico y en la parte B el sistema de control. [35]



Figura 30. SQUID utilizado en el proceso experimental. Figura 31 VerSalab utilizado

Magnetómetro SQUID

El equipo consta de dos componentes: una parte criogénica y una parte asociada con los sistemas de electrónica y control. La parte criogénica está formada por un crióstato superaislado que abriga el magneto superconductor, o sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device); la electrónica asociada y la vara de medidas, como se muestra en la figura 32.

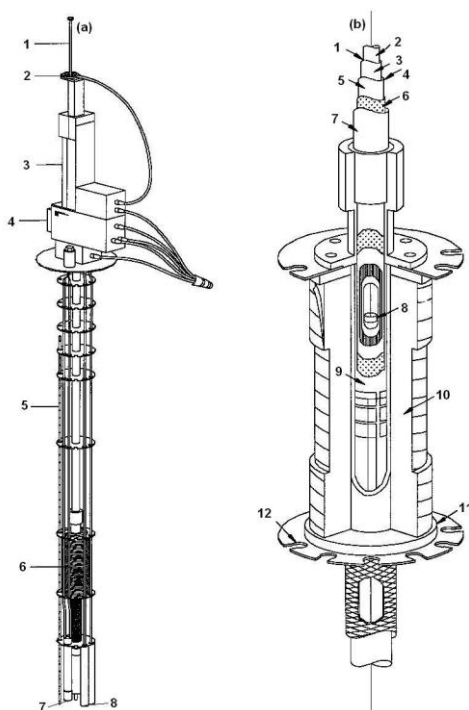


Figura 32. Vara de medidas y estructura del crióstato del MPMS, (a) 1. Vara, 2. Rotador de la vara, 3. Transporte de la muestra, 4. Sonda, 5. Sensor de nivel de helio, 6. Solenoide superconductor, 7. Impedancia, 8. Cápsula de SQUID, (b) 1. Cámara de la muestra, 2. Espacio de la muestra, 3. lámina isotérmica con calentador, 4. Región de aislamiento térmico, 5. Pared de vacío interno, 6. Superaislamiento, 7. Pared de vacío externo, 8. Muestra, 9. Pared interna de bobina superconductora, 10. Hilo superconductor multifilamento, 11. Pared externa de la bobina, 12. Soporte [35].

La franja de operación térmica está entre 1,9 y 350 K, con una precisión de 0,01 K. La susceptibilidad magnética puede ser medida en campos hasta 50 kOe, con una precisión de 5×10^{-9} emu.

Los magnetómetros de tipo SQUID son una ingeniosa combinación de uniones superconductoras que permiten detectar campos magnéticos tan minúsculos que pueden llegar a ser hasta de un cuanto de flujo magnético. Estos magnetómetros constan de un sensor SQUID para la medición de momentos magnéticos bajo diferentes condiciones experimentales (temperatura, frecuencia, etc.) y con base en los cuales se deducen tanto la magnetización M , como la susceptibilidad magnética,

χ . El dispositivo SQUID presenta un anillo superconductor cerrado, con una o dos uniones Josephson y a lo largo de cuyo recorrido circula una corriente eléctrica.

La unión Josephson se trata de un sistema que funciona basado en el efecto túnel de pares de Cooper propuesto en 1962 por B.D. Josephson [36].

El sistema SQUID MPMS presenta un conjunto de anillos detectores SQUID enlazados con un sensor SQUID por medio de una serie de conexiones superconductoras, entre las que se halla un transformador para la reducción del ruido y una bobina de entrada de señal para que la corriente procedente de los anillos detectores se acople inductivamente al sensor SQUID.

A continuación se encuentra una bobina que registra la señal de radiofrecuencia de salida del sensor SQUID y la transmite a un amplificador de frecuencias VHF para reconvertir esta señal en un voltaje analógico ajustado de manera estrictamente proporcional a la intensidad de corriente circulante en la bobina de entrada del SQUID. La muestra se mide habitualmente ejerciendo un movimiento repetitivo de ésta hacia arriba a lo largo de cierta distancia y posteriormente leyendo el voltaje de salida del detector SQUID. Si el voltaje del SQUID presenta un número suficientemente grande de datos puntuales, entonces el voltaje puede ser representado gráficamente como una función de la posición de la muestra. A una secuencia en serie de tales datos se le denomina escaneado. Esta situación se encuentra ilustrada en la figura 32, en donde la forma correspondiente a la curva del gráfico es una función de la geometría de los anillos de detección usados en el sistema MPMS.

Medidas de Magnetización y Susceptibilidad DC

La magnetización de una muestra se obtiene mediante la medición del momento magnético de la muestra, ya sea en función del campo aplicado o en función de la temperatura, y luego dividiendo el valor del momento entre el volumen o la masa de la muestra utilizada.

La muestra se magnetiza por medio de un campo magnético constante y luego se mide el Momento magnético.

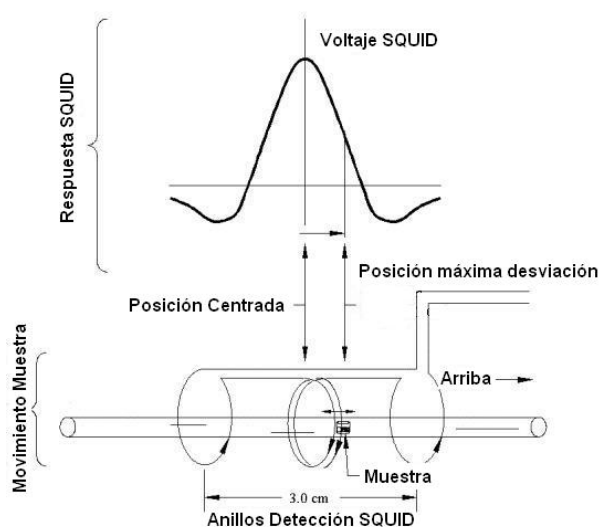


Figura 33. Ejemplo de la respuesta de un sistema MPMS [36].

La medida de momento magnético en función del campo aplicado se puede realizar partiendo de un campo cero, subiendo hasta el valor máximo, disminuyendo este campo hasta invertirlo y luego volver a cero, de esta forma se busca obtener la curva de histéresis del material. La medida de momento magnético en función de la temperatura se puede realizar por medio de varios procedimientos conocidos como *Zero Field Cooling* (ZFC) y *Field Cooling* (FC). En la técnica ZFC, la muestra se enfría hasta bajas temperaturas en ausencia de campo magnético, luego se aplica un campo y se va aumentando la temperatura mientras se realiza la medida. En el

procedimiento FC el sistema se enfría en presencia de un campo y se puede realizar la medida tanto durante el enfriamiento (FCC: *Field Cooled Cooling*), como durante un posterior calentamiento (FCW: *Field Cooled Warming*).

Las medidas de susceptibilidad DC se obtienen a partir de los datos de magnetización a través de la ecuación (19). Igualmente se pueden calcular la susceptibilidad molar, χ_m , y másica, χ_g , teniendo en cuenta las ecuaciones (20) y (21), donde V_m es el volumen molar y ρ es la densidad de la muestra.

$$\chi = M/H \quad (19)$$

$$\chi_m = \chi V_m \quad (20)$$

$$\chi_g = \chi/\rho \quad (21)$$

Medidas Realizadas

Por medio del equipo descrito anteriormente se realizaron medidas de magnetización en función del campo aplicado a una temperatura de 20 K, subiendo hasta un campo de 50kOe. También se realizaron medidas de magnetización en función de la temperatura para campos aplicados de 100 Oe y 10 kOe, en el rango de temperatura de 3 a 300 K siguiendo los procedimientos de enfriamiento en presencia de campo, FC (*Field Cooling*), y enfriamiento sin campo, ZFC (*Zero Field Cooling*).

2. 4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Las medidas eléctricas son medidas de caracterización ferroeléctrica, realizadas por un equipo Precisión Tester.

Sistema de Tierra Virtual

La familia de los *Precisión Tester* está diseñada como un sistema de medida de Tierra Virtual. Esto significa que el equipo normalmente mide la corriente que fluye a través de la muestra en vez del voltaje aplicado [38]. Para entender el sistema de Tierra Virtual es necesario conocer el sistema tradicional de medida llamado *Torre de Sawyer*. La técnica de medida *Torre de Sawyer* es un método aceptado y establecido para caracterizar dispositivos no-lineales. Este sistema consta de un capacitor en serie con el dispositivo a medir y mide la caída de voltaje a través de la muestra, como esquematiza la figura 3.7.

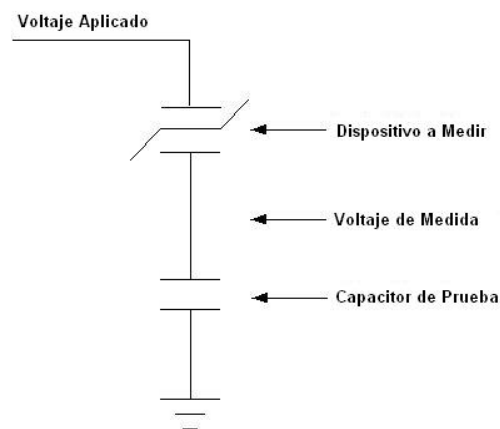


Figura 34. Configuración básica de la técnica Torre de Sawyer. [37]

En el sistema de medida de Tierra Virtual el capacitor de prueba se reemplaza con un circuito de medida conformado por un amplificador de transimpedancia, el cual es un conversor de corriente a voltaje, y un circuito integrador, mostrado en la figura 35. En esta configuración, el amplificador de transimpedancia mantiene el terminal de retorno del *Precisión* a un potencial de Tierra Virtual. Toda la carga que fluye a través de la muestra como resultado del voltaje aplicado se acumula por medio del circuito integrador. El voltaje generado en la salida del integrador se mide y se traduce en los resultados mostrados por el software.

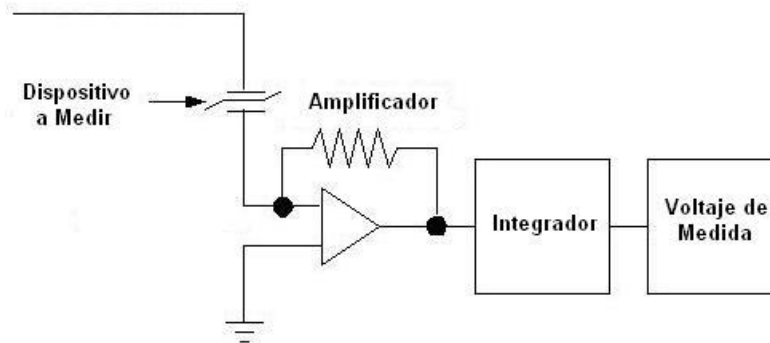


Figura 35. Sistema de medida de Tierra Virtual de la familia de los *Precisión Tester*. [38]

Medidas de Polarización Eléctrica

Las medidas de polarización eléctrica en función de un voltaje o un campo eléctrico aplicado forman las medidas de histéresis, las cuales comprenden una de las herramientas más comunes para la caracterización de muestras ferroeléctricas. En esta medida se aplica a la muestra un voltaje en series de pasos de voltaje, los cuales siguen la forma de una onda triangular bipolar. En cada paso de voltaje, la corriente inducida en la muestra se integra y este valor se captura y se convierte a un valor de polarización dado en micro coulombs sobre centímetros cuadrados ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), siguiendo la ecuación (22):

$$\frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} = \frac{Q}{\text{Area}} = \frac{CV}{\text{Area}} = \frac{\text{Volyaje X Capacitancia de Prueba}}{\text{Area de la muestra}} \quad (22)$$

La forma de onda triangular bipolar produce cinco parámetros de interés, que son:

- PMax: Polarización medida en el máximo de voltaje aplicado.
- +Pr: Polarización a cero voltios cuando el voltaje se está moviendo de positivo a negativo.
- -Pr: Polarización a cero voltios cuando el voltaje se está moviendo de negativo a positivo.
- +Vc: Voltaje al cual la polarización es cero cuando está pasando de negativa a positiva.
- -Vc: Voltaje al cual la polarización es cero cuando está pasando de positiva a negativa.

En la figura 36 se puede observar la forma de onda de voltaje aplicada y la polarización que causa en un ferroeléctrico característico.

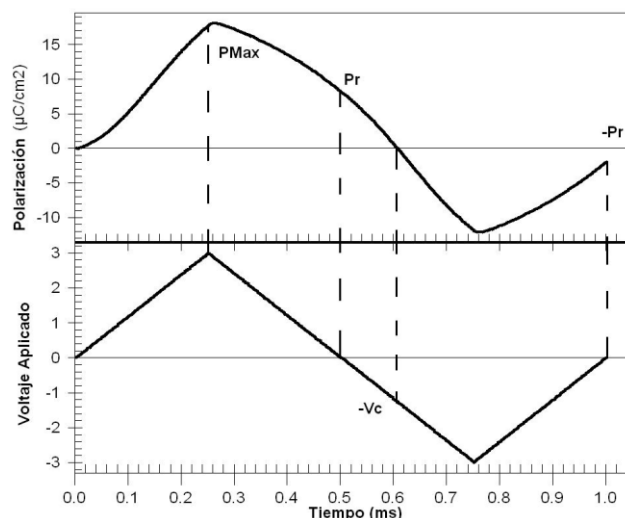


Figura 36. Curva de histéresis en función del tiempo en comparación con el voltaje aplicado en función del tiempo para una muestra de PNZT. Se pueden observar los parámetros mencionados Anteriormente [38].

Como la medida se hace aplicando un voltaje y este es el parámetro para programar la medida, es común graficar las curvas de histéresis en función de voltaje, en vez de obtenerlas en función del campo eléctrico. Sin embargo, la relación entre el campo eléctrico y el voltaje es sencilla: $E = V/d$ donde d es el espesor de la muestra. En este trabajo presentaremos las medidas en función del voltaje.

Medidas Realizadas

Para la muestra de CaMnTiO_3 se realizaron medidas de polarización en función de voltaje para voltajes máximos entre 10 y 100 voltios. Cada una de las medidas se realizó aplicando una onda triangular bipolar de período 2 y 4 ms.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Las muestras del sistema perovskita $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ se obtuvo en forma de pastillas de 0,7 gramos, por medio del método de reacción de estado sólido, a partir de los polvos precursores CaCO_3 (97%), TiO_2 (99.999%) y MnO_2 (99.999%). En la primera etapa los óxidos precursores se secaron en un horno tipo mufla a 160 °C durante 12 horas, luego fueron pesados en una balanza analítica según los cálculos estequiométricos realizados. El proceso de mezclado se realizó en un mortero de ágata por 2 horas, El material obtenido se elevó desde temperatura ambiente hasta 700 °C a una razón de 1,5 °C/min, manteniéndose por 12 horas. Una vez enfriado el material se macero por un período de 60 minutos hasta obtener un polvo homogéneo, luego se procedió a formar una pastilla cilíndrica empleando un compactador a una compresión aproximada de 7,5 ton/cm². Las pastillas obtenidas fueron sometidas a un tratamiento térmico de la siguiente manera: se elevó desde temperatura ambiente hasta 900 °C a una razón de 1,5 °C/min, temperatura a la cual la muestra se mantuvo por un período de 36 horas, luego la temperatura se hizo descender a ambiente a una razón de 1,5 °C/min. Una vez se cumplió esta etapa se macero la pastilla nuevamente por un período de 60 minutos y se prensó nuevamente una pastilla, la cual se sometió al siguiente tratamiento térmico: se elevó desde temperatura ambiente hasta 1360°C a una razón de 1,5 °C/min, allí permaneció 84 horas luego se llevó la muestra a temperatura ambiente a una razón de 1,5 °C/min. En cada caso se utilizó un horno programable LINDBERG/BLUE.

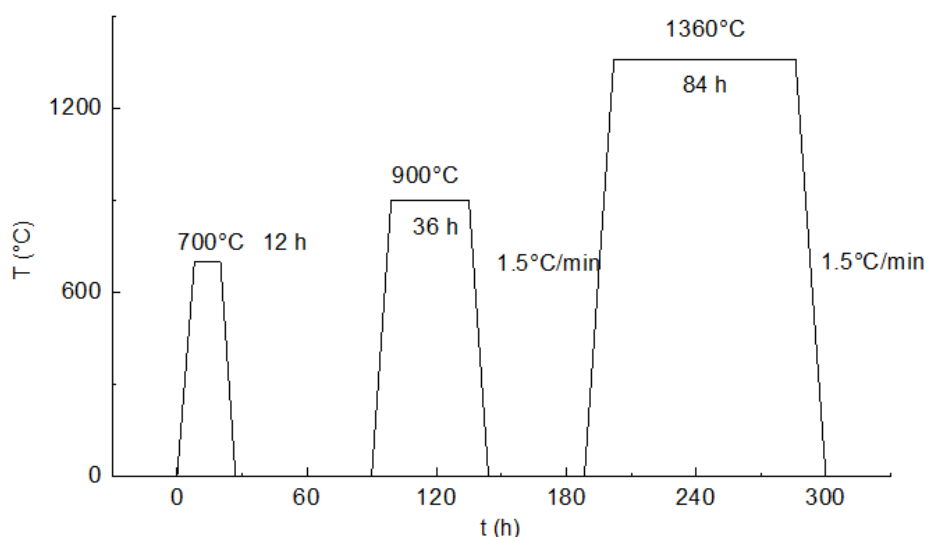


Figura 37. Esquema proceso de producción de muestras.

3.1. ANALISIS ESTRUCTURAL

Debido a que el material sintetizado es un material no reportado, no se cuenta con un patrón de difracción de rayos X con el cual comparar el obtenido. Sin embargo, se dispone de algunas herramientas con las cuales se puede obtener un patrón de difracción teórico, con el cual comparar para realizar el refinamiento. El programa SPuDS: *Structure Prediction Diagnostic Software* [39], desarrollado para perovskitas, nos permite calcular la estructura más probable en la cual cristalizará la muestra.

El cálculo se efectúa considerando el principio de minimización de la energía.

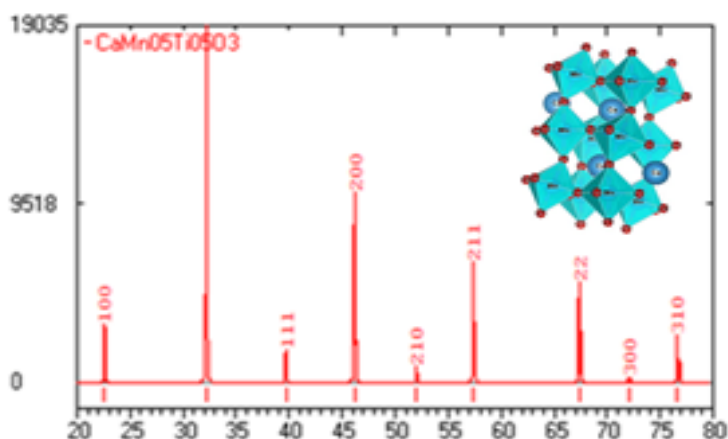


Figura 38. Difractograma teórico del sistema $\text{CaMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$.

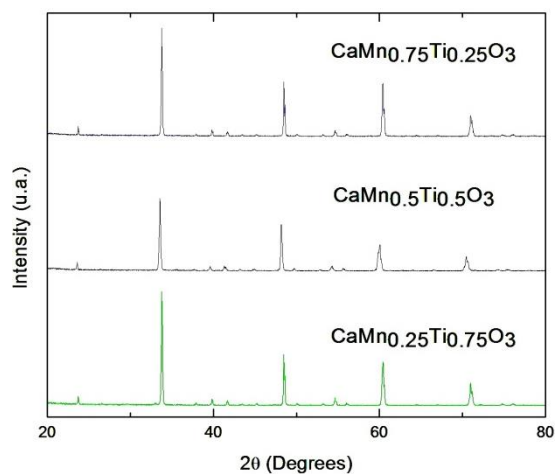


Figura 39. Difractogramas experimentales de XRD para los tres dopados del sistema $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

Para el sistema $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, el programa SPuDS calcula que es igualmente probable que la perovskita cristalice en una estructura ortorrómbica, tetragonal, cúbica, monoclinica o trigonal. Es decir, se obtiene el mismo valor en el índice de inestabilidad global para los distintos grupos espaciales, $I_g = 0,1356$. Teniendo los diferentes datos calculados por el SPuDS se pasa a calcular el patrón de difracción de rayos X teórico con el software PCW: *Powder Cell* [40], con el fin de compararlo

con el experimental y así definir en cuál de las estructuras predichas cristalizó la perovskita. Luego de calcular los patrones de difracción para las estructuras mencionadas anteriormente y compararlos con los difractogramas de rayos X experimentales, los cuales fueron tomados en un equipo PANalytical X'Pert's con radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54064 \text{ \AA}$) en un rango entre 20° y 90° , se realizó los refinamientos con el software GSAS y se determinó que el sistema $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ cristalizó en una estructura ortorrómbica de grupo espacial Pnma (número 62).

Los resultados con los parámetros obtenidos mediante el refinamiento para las muestras se muestran en las tablas 1, 2 y 3.

Tabla 1. Resultados del refinamiento Rietveld para la muestra $\text{CaMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$

	a=5.3013 Å	b=7.5053 Å	c=5.3181 Å	
	$\alpha=90.00$	$\beta=90.00$	$\gamma=90.00$	
	$\chi^2 = 1.974$	$R_{\text{Bragg}}=0.1978$	$R_i^2=0.1272$	
	X	Y	Z	F.O.
Ca	0.0155	0.2500	1.0010	1.0
Mn	0.0000	0.0000	0.5000	0.2(5)
Ti	0.0000	0.0000	0.5000	0.7(5)
O	0.4778	0.2500	0.0282	1.00
O	0.2998	0.6273	0.7096	1.00

Tabla 2. Resultados del refinamiento Rietveld para la muestra $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

	a=5.3586 Å	b=7.5526 Å	c=5.3278 Å	
	$\alpha = 90.00$	$\beta = 90.00$	$\gamma = 90.00$	
	$\chi^2 = 1.435$	$R_{\text{Bragg}}=0.1978$	$R_i^2=0.1479$	
	X	Y	Z	F. O.
Ca	0.0269	0.2500	0.9886	1.0(6)
Mn	0.0000	0.0000	0.5000	0.4(9)
Ti	0.0000	0.0000	0.5000	0.4(9)
O	0.4831	0.2500	0.0451	0.9(5)
O	0.2895	0.0475	0.7081	1.0(2)

Tabla 3. Resultados del refinamiento Rietveld para la muestra $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$

	a=5.2997 Å	b=7.5041 Å	c=5.3167 Å	
	$\alpha=90.00$	$\beta=90.00$	$\gamma=90.00$	
	$\chi^2 = 1.622$	$R_{\text{Bragg}}=0.1978$	$R_f^2=0.1080$	
	X	Y	Z	F.O.
Ca	0.0139	0.2500	1.0038	1.0(2)
Mn	0.0000	0.0000	0.5000	0.7(2)
Ti	0.0000	0.0000	0.5000	0.2(5)
O	0.4767	0.2500	0.0215	0.9(7)
O	0.3004	0.0635	0.7034	0.9(9)

En la figura 40 se muestran los resultados gráficos para el refinamiento. El refinamiento Rietveld se realizó con el programa GSAS. En las tablas 1 a 3, se muestra los parámetros estructurales para las muestras del sistema $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, obtenidas del proceso de refinamiento. En las Figuras 40 a 42 se observa el resultado del refinamiento para las tres muestras. En éstas gráficas se aprecia el patrón experimental (identificado con el símbolo x), el patrón calculado (línea roja), la diferencia entre los dos (línea azul). Aunque los valores obtenidos para los indicadores del ajuste son una buena guía en el momento de decidir si el ajuste es o no satisfactorio, se deben acompañar de un análisis visual comparando los difractogramas experimental y calculado. Como se puede observar en la figura la concordancia entre los dos patrones es satisfactoria.

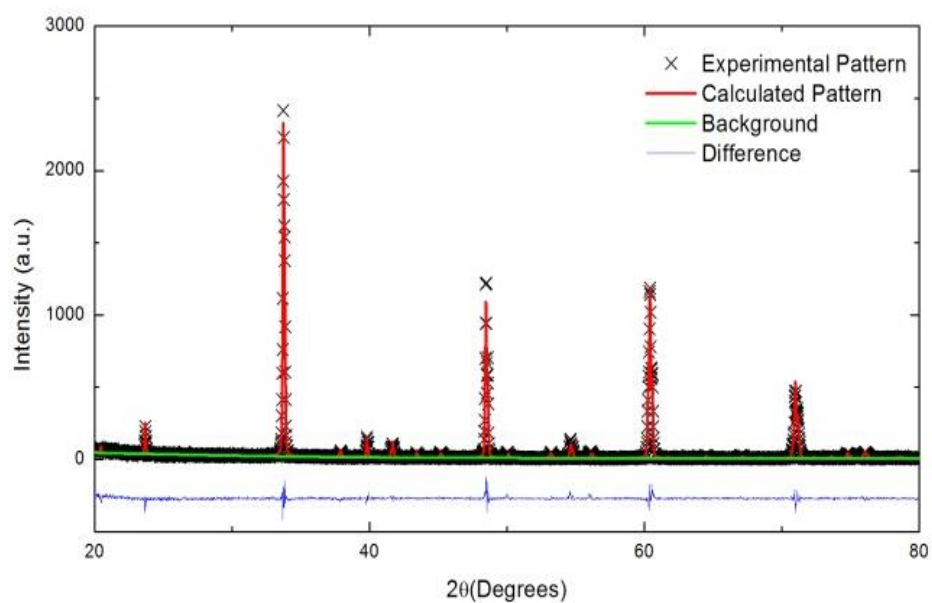


Figura 40. Resultados del refinamiento obtenidos para la muestra $\text{CaMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$.

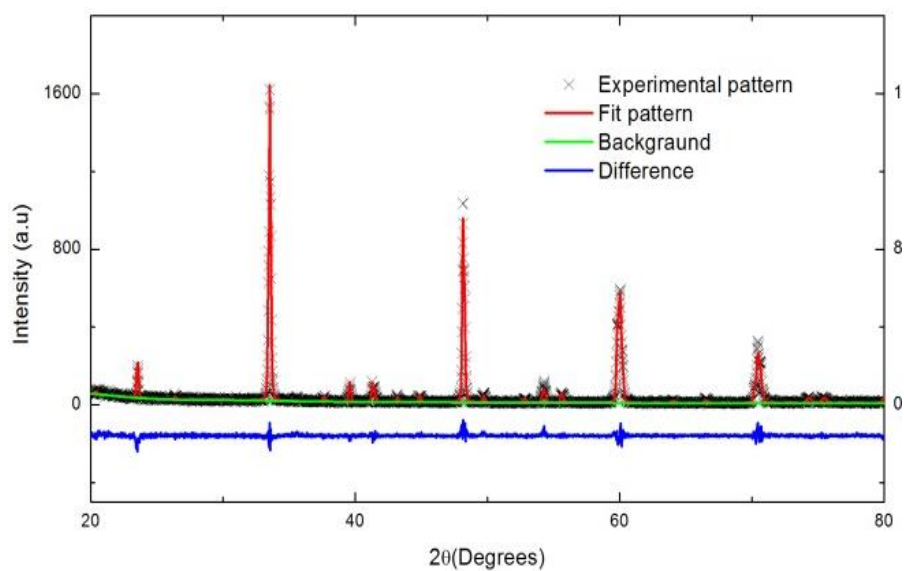


Figura 41. Resultados del refinamiento obtenidos para la muestra $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$.

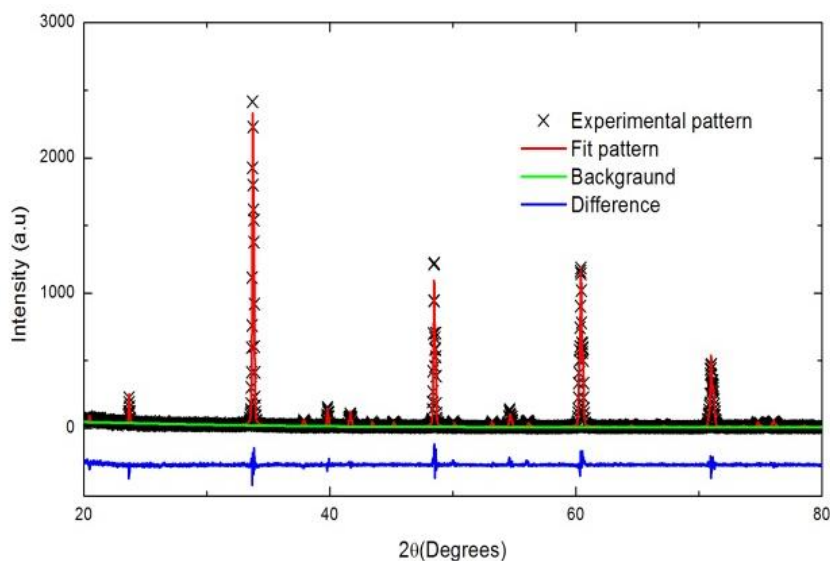


Figura 42. Resultados del refinamiento obtenidos para la muestra $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$.

Los resultados obtenidos permiten demostrar que la estructura corresponde a un grupo ortorrómbico Pnma (#62) según los resultados del refinamiento Rietveld, con posiciones Wyckoff para el calcio en 4c ($x, \frac{1}{4}, z$), el Mn/Ti en una posición 4b ($0, 0, \frac{1}{2}$) y dos oxígenos en posiciones 4c ($x, \frac{1}{4}, z$) y 8d (x, y, z). Utilizando los datos encontrados en el refinamiento, para las posiciones atómicas y los parámetros de red, se graficó la estructura para la muestra $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ mostrada en la figura 42, bajo dos perspectivas diferentes. Se muestran en la figura los átomos de manganeso, Mn, y los octaedros de oxígeno. En cada vértice de los octaedros va un oxígeno, en su centro va un átomo de manganeso, Mn, o de titanio, Ti. Se puede observar que los octaedros se encuentran distorsionados en la estructura.

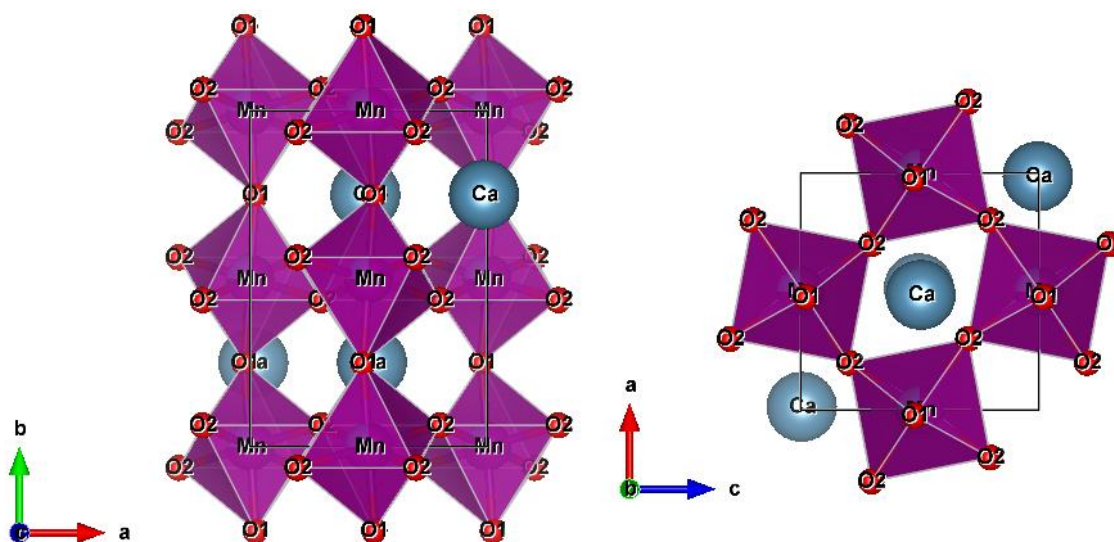


Figura 43. Estructura perovskita según los datos obtenidos en el refinamiento para la muestra $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$. Los octaedros alrededor del Mn en morado con oxígeno en cada vértice de los mismos.

3.2. ANALISIS MAGNÉTICO

Inicialmente las propiedades magnéticas del sistema $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.25, 0.50$ y 0.75) se analizaron mediante la realización de curvas de magnetización en función de la temperatura y campo aplicado obtenidas en magnetómetro de muestra vibrante tipo VerSalab. En las Figuras 44 a 48 se muestra los resultados obtenidos de magnetización, en el modo ZFC-FC (zero field cooled-field cooled) para la muestra $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ con campos aplicados de 50, 300, 500, 1000 y 8000 Oe para un rango de temperatura entre 50 y 300 K. La magnetización aumenta abruptamente por debajo de los 60 K y, en todas las curvas se observa la superposición de las ramas ZFC y FC, este comportamiento indica que en este rango de temperatura la muestra presenta un comportamiento paramagnético. Para las muestras $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ y $\text{CaMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ las curvas de magnetización se muestran en las figuras 55 a 65 y figuras 66 a 67 respectivamente, las mismas muestran un comportamiento similar a la muestra $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$.

Debido a la inflexión presentada en las curvas de magnetización se realizaron medidas adicionales, en un equipo Physical Property Measurements System (PPMS) de Quantum Design, para temperaturas por debajo de 50 K. En las figuras 49 a 52 se observan medidas de magnetización en función de la temperatura entre 5 y 200 K, para campos aplicados entre 50 y 1000 Oe para la muestra $\text{CaMn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$. En la figura 49 es evidente que las ramas ZFC y FC se separan a baja temperatura presentando una irreversibilidad magnética, con un valor de magnetización máximo en la curva ZFC, este comportamiento es distinto al observado en las figuras 50 a 52, en donde las ramas ZFC y FC, obtenidas a campos altos, practicante se sobreponen, esta diferencia que se presenta en la respuesta a bajos campos en comparación a la respuesta a altos campos es debido a una alta anisotropía magnetocristalina, este comportamiento ha sido observado en otros sistemas y es típico en muestras policristalinas [41]. De esta forma, los resultados nos permiten observar que se presenta un comportamiento característico de una fase ferromagnética a bajas temperaturas, el cual se confirma al observar la curva de histéresis magnética (magnetización en función del campo aplicado) medida a 20 K, la cual se presenta en la figura 53, en donde se evidencia una magnetización remanente y un campo coercitivo. En esta no se aprecia una magnetización de saturación bien definida debido a la anisotropía magnetocristalina.

De la curva de magnetización en función de la temperatura se realizó la derivada de la rama ZFC, Figura 54, para obtener la temperatura de transición, que en este caso corresponde a la temperatura de Curie T_c . Para la muestra $\text{CaMn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$ se obtuvo un valor de $T_c = 49.5$ K y para la muestra $\text{CaMn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ un valor de $T_c = 53.5$ K

En las figuras 17 a 20 se observan las curvas de magnetización en función de la temperatura entre 5 y 100 K para la muestra $\text{CaMn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$, en este caso, la forma

de las curvas ZFC y FC presentan una forma cercana a la típica de materiales antiferromagnéticos. La curva de histéresis magnética a 20 K, Figura 64, en donde se observa una respuesta lineal, sin una definición clara de una magnetización remanente o de saturación, confirma que el comportamiento es antiferromagnético, así el punto de inflexión en 8 K corresponde a la temperatura de Neel, T_N .

En la figura 49 se observa la curva de magnetización en función de la temperatura entre 5 y 100 K para la muestra $\text{CaMn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$, en ésta muestra se vuelve a tener el mismo comportamiento descrito anteriormente para la muestra $\text{CaMn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$, es decir, que se presenta una respuesta ferromagnética del material.

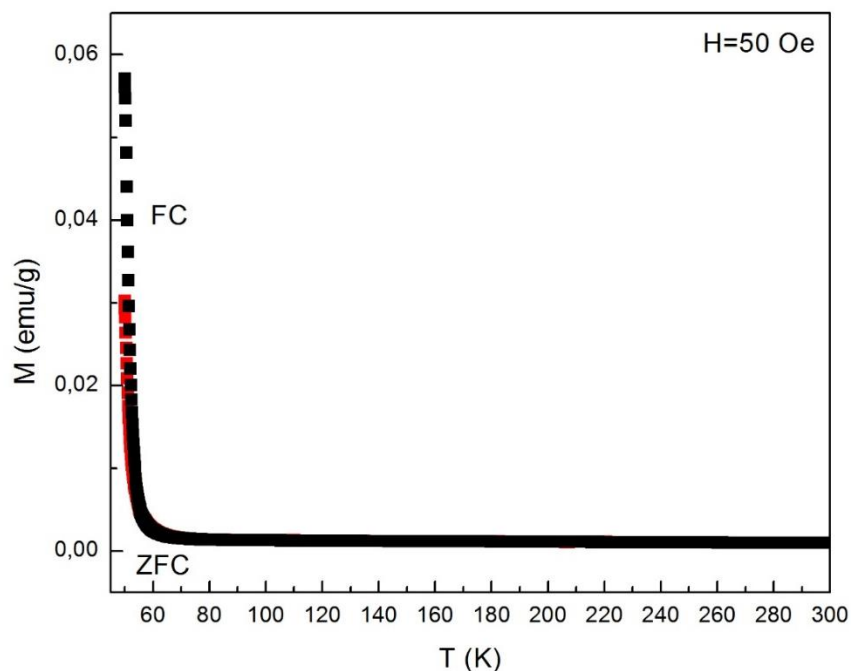


Figura 44. Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 50 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$)

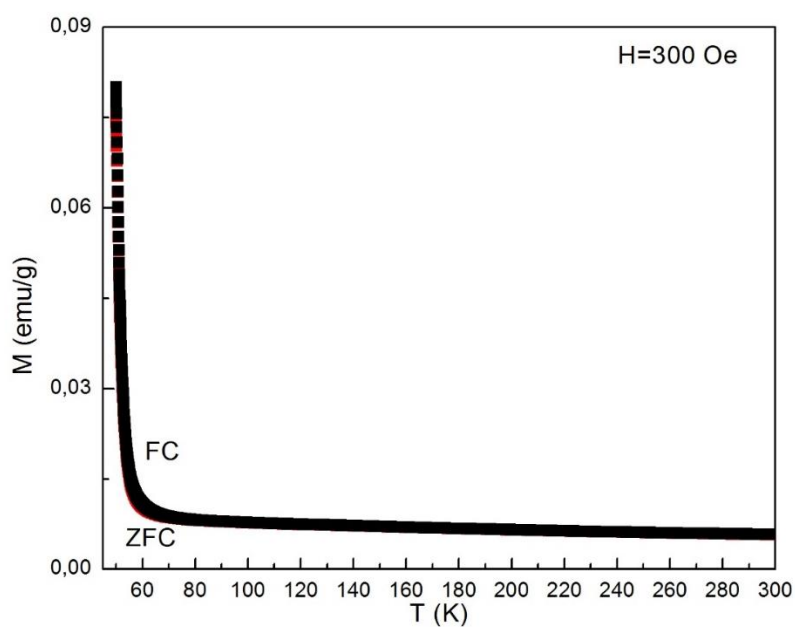


Figura 45. Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 300 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$)

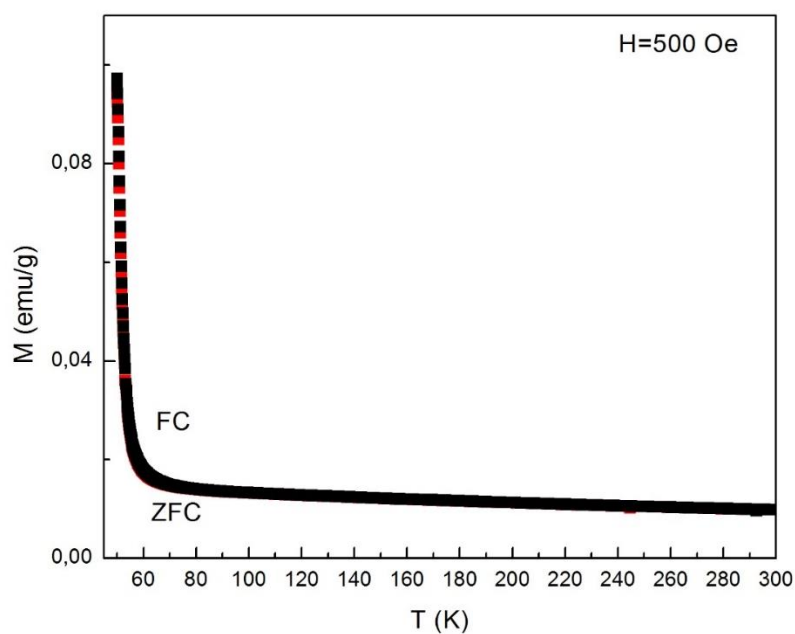


Figura 46. Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 500 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$)

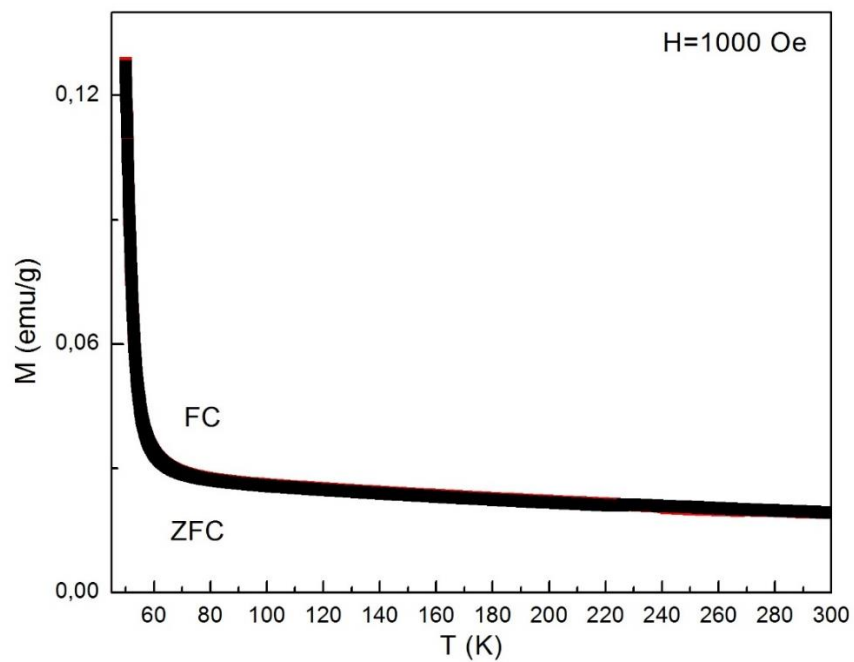


Figura 47. Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 1000 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$)

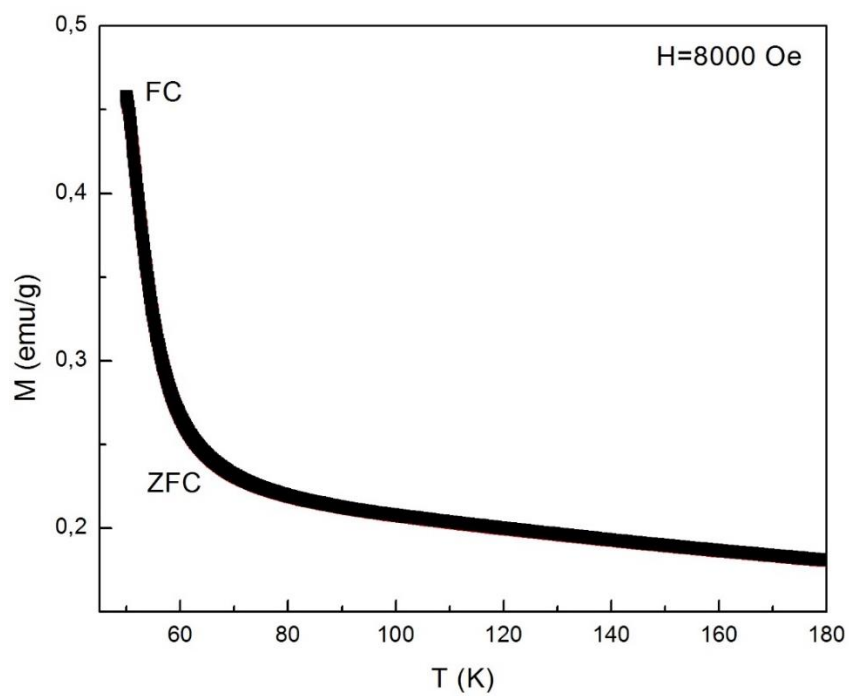


Figura 48. Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 8000 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$)

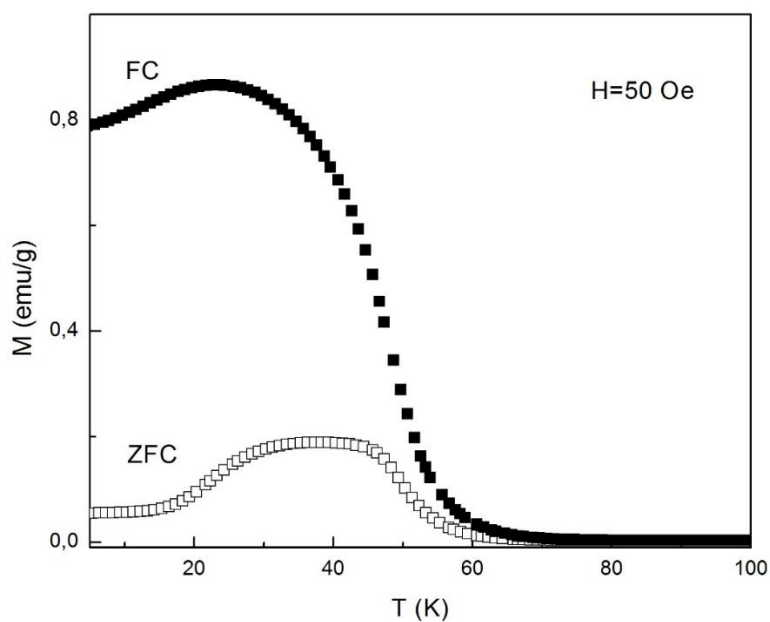


Figura 49. Medida ZFC-FC entre 5 K y 100 K con campo aplicado de 50 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$)

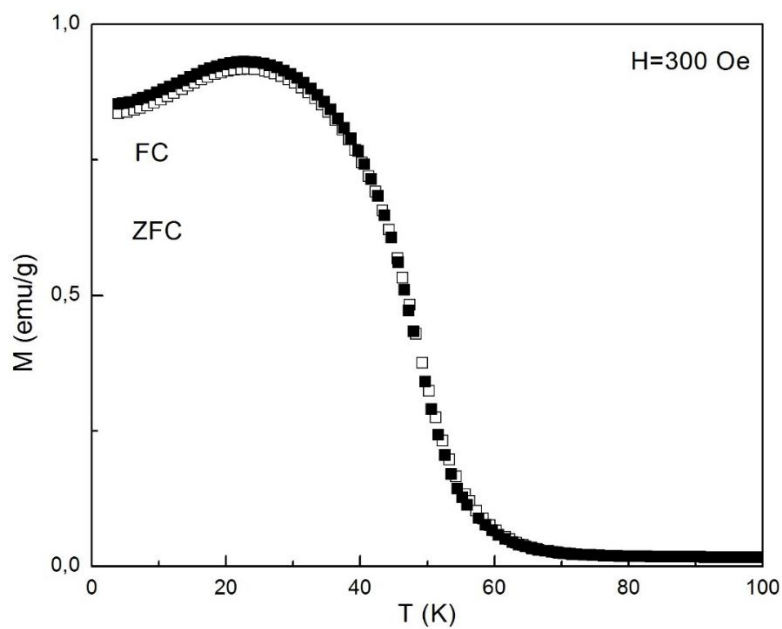


Figura 50. Medida ZFC-FC entre 5 K y 100 K con campo aplicado de 300 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$)

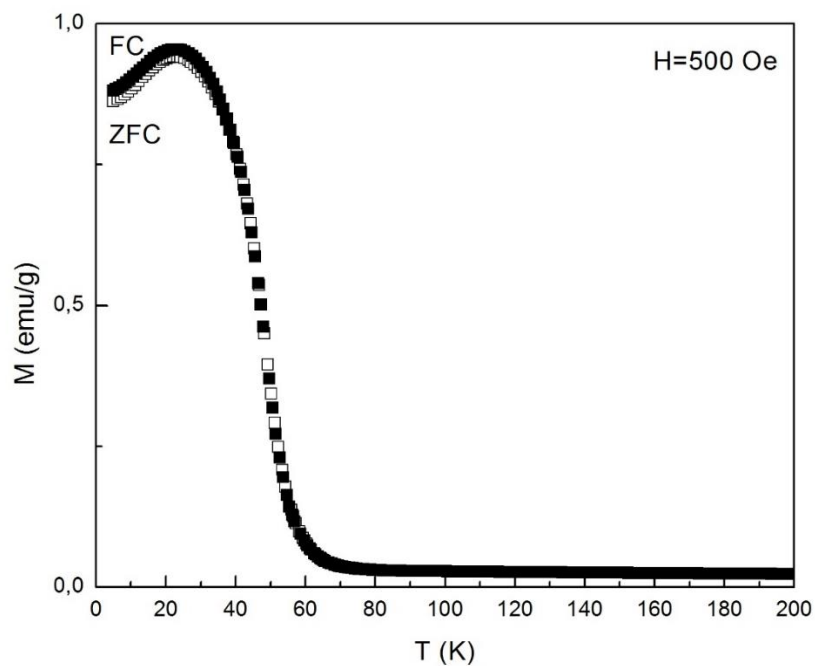


Figura 51. Medida ZFC-FC entre 5 K y 200 K con campo aplicado de 500 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$)

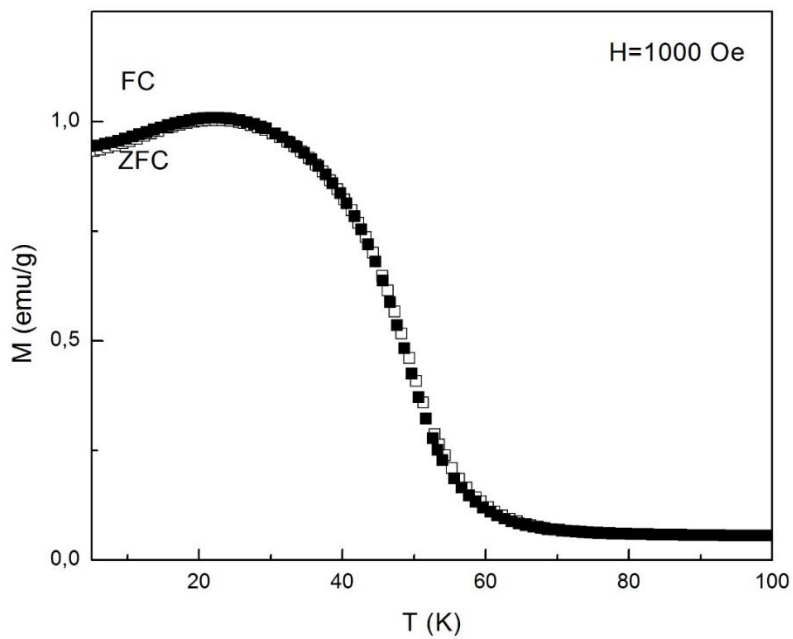


Figura 52. Medida ZFC-FC entre 5 K y 200 K con campo aplicado de 1000 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$)

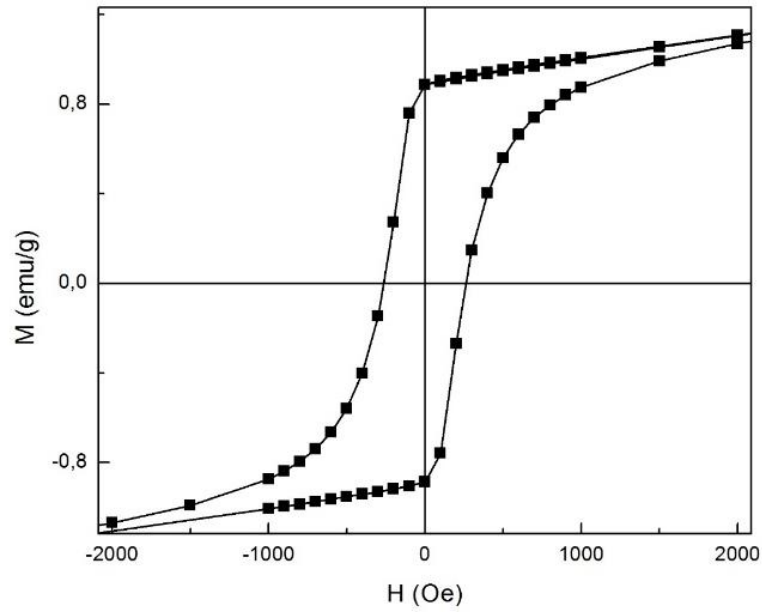


Figura 53. Medida M vs H entre -2000 Oe y 2000 Oe a 20 K (Muestra $\text{CaMn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$)

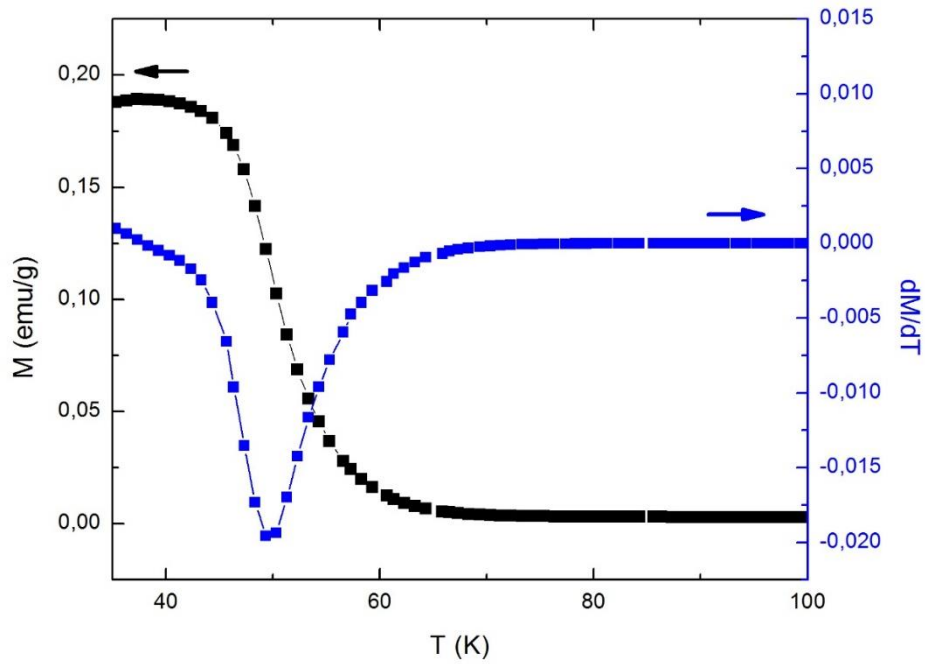


Figura 54. Obtención de T_c a partir de la derivada de la rama ZFC de la curva de magnetización. (Muestra $\text{CaMn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$)

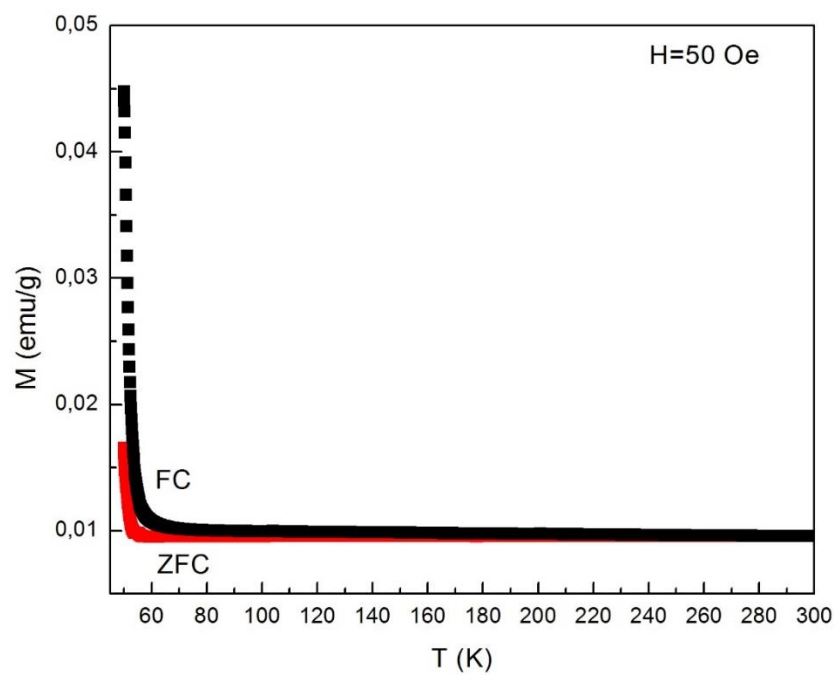


Figura 55. Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 50 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$)

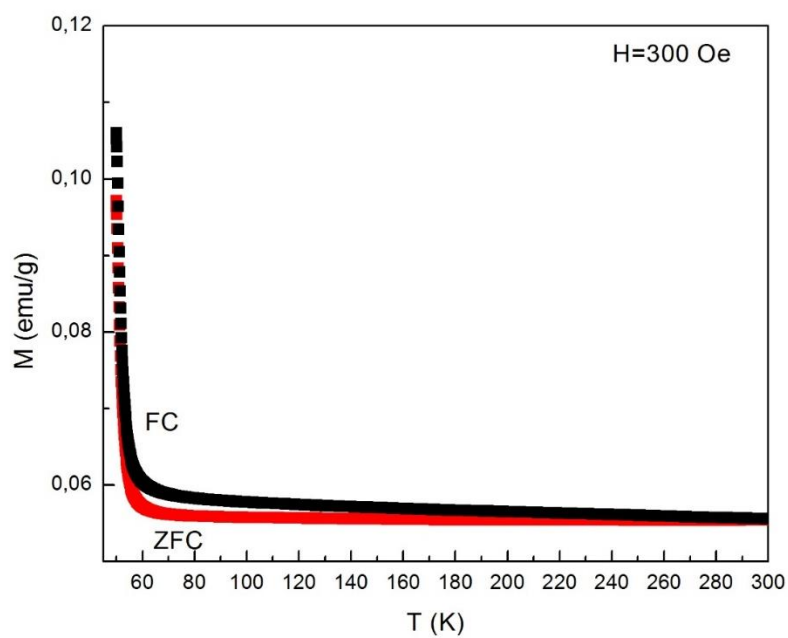


Figura 56. Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 300 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$)

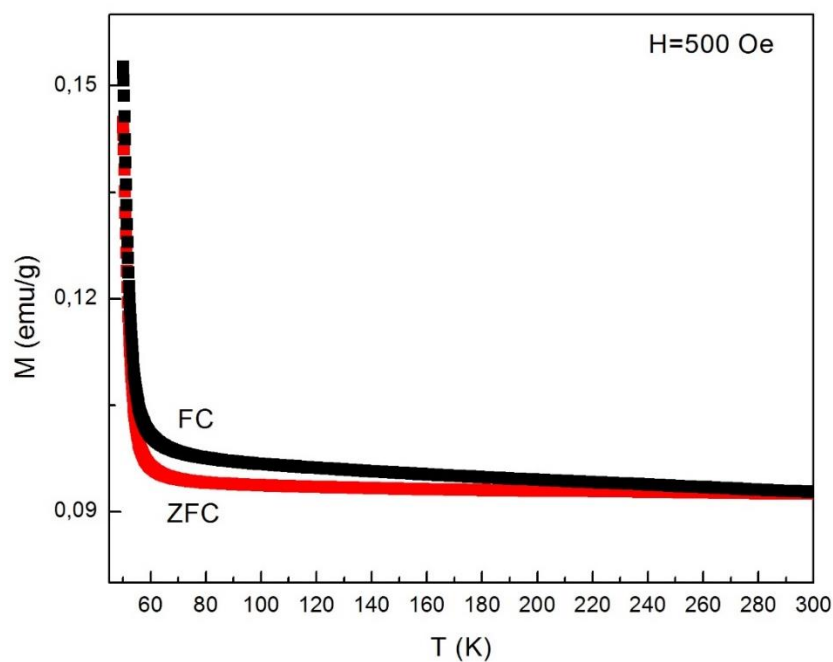


Figura 57. Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 500 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$)

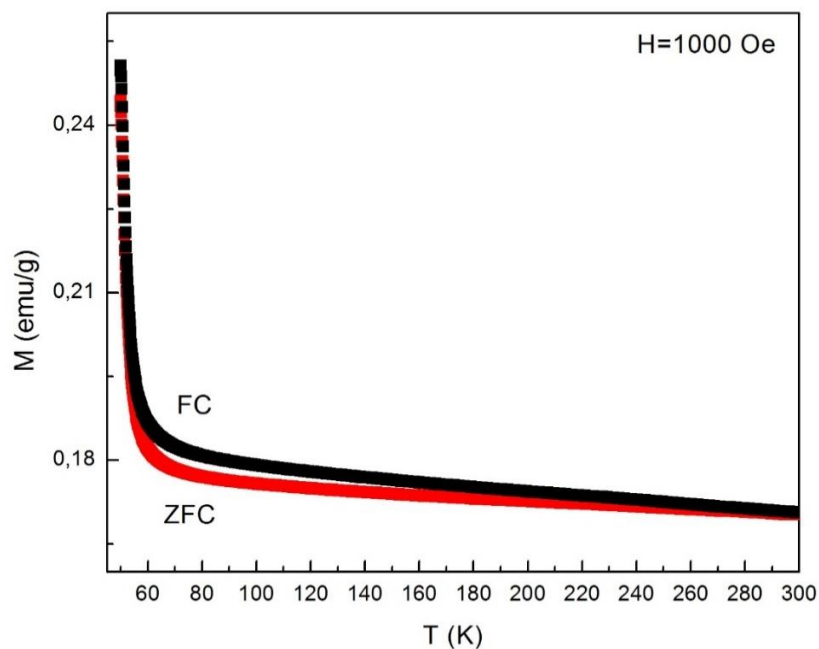


Figura 58. Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 1000 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$)

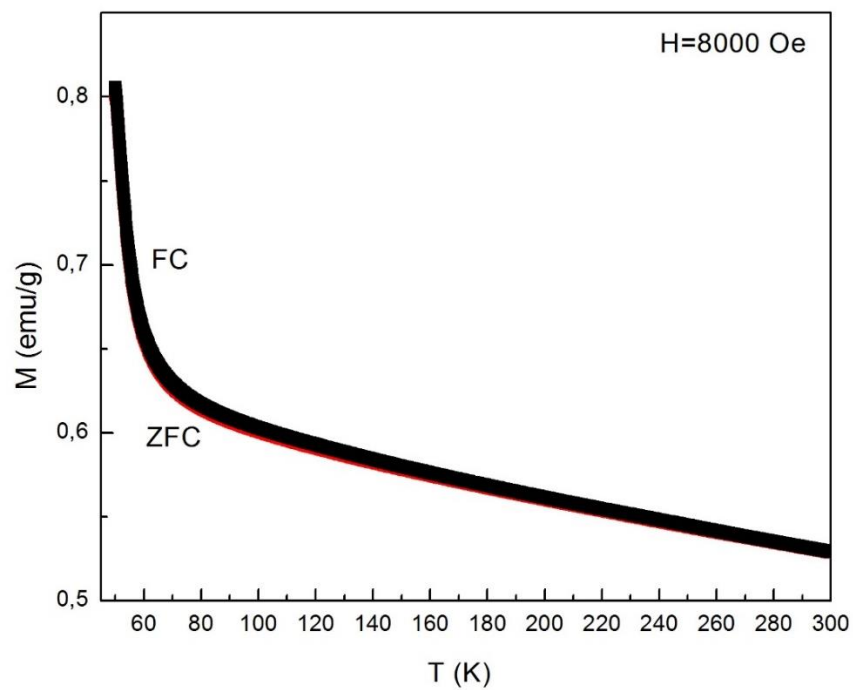


Figura 59. Medida ZFC-FC entre 50 K y 300 K con campo aplicado de 8000 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$)

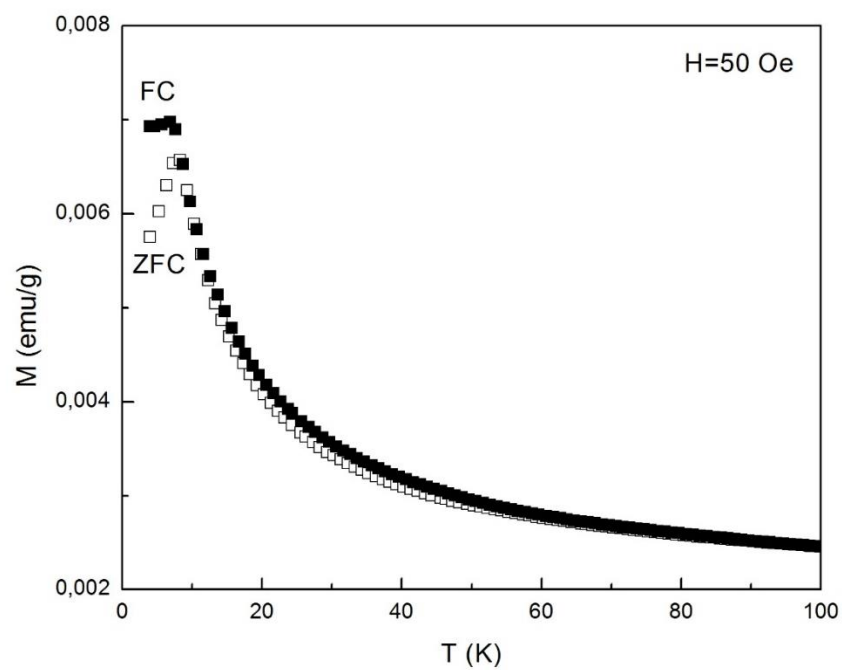


Figura 60. Medida ZFC-FC entre 5 K y 100 K con campo aplicado de 50 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$)

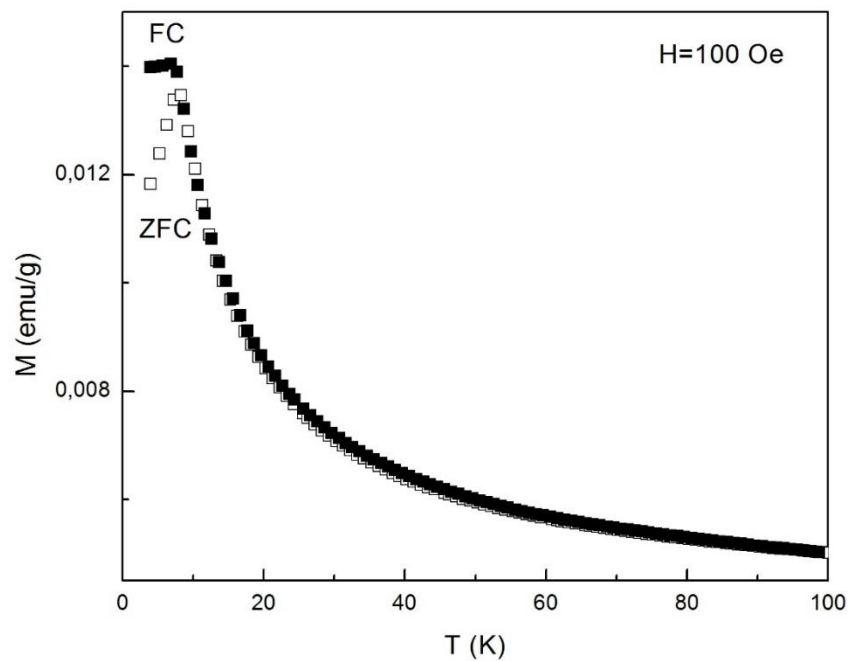


Figura 61. Medida ZFC-FC entre 5 K y 100 K con campo aplicado de 100 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$)

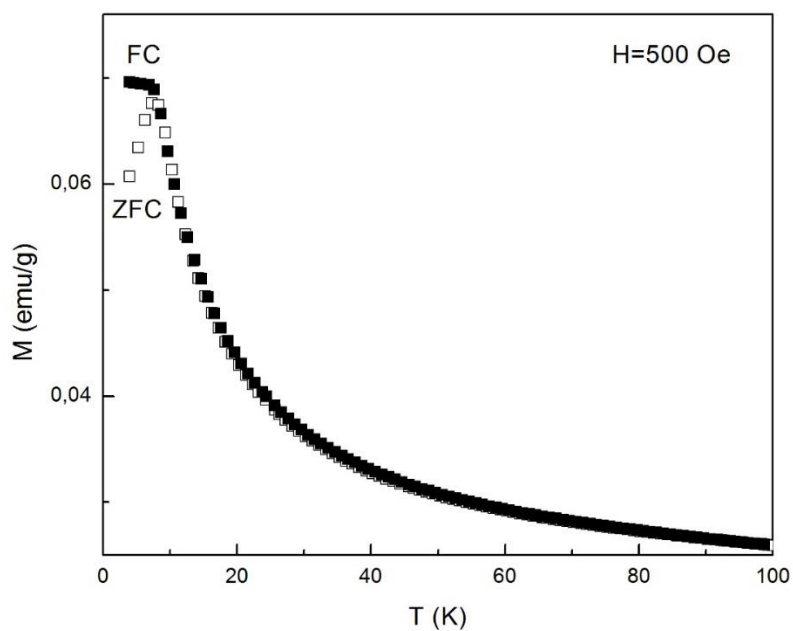


Figura 62. Medida ZFC-FC entre 5 K y 100 K con campo aplicado de 500 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$)

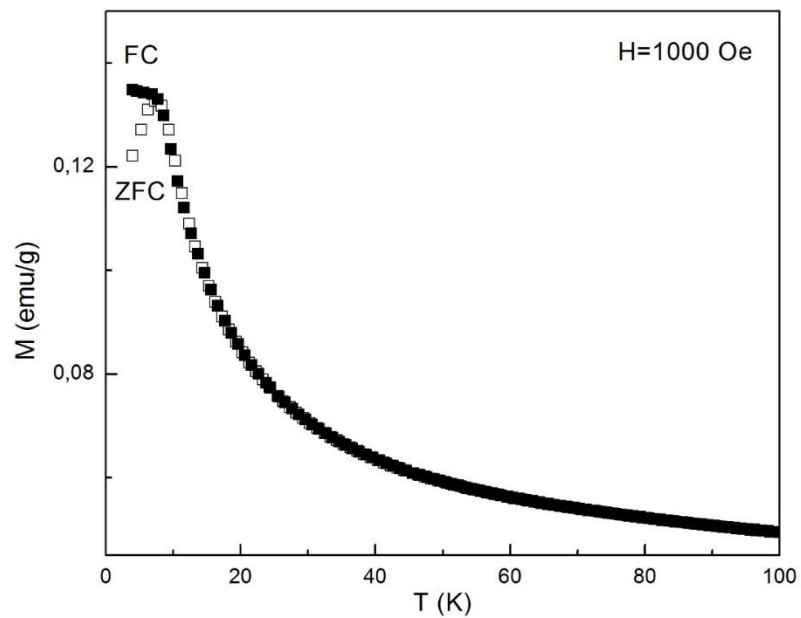


Figura 63. Medida ZFC-FC entre 5 K y 100 K con campo aplicado de 1000 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$)

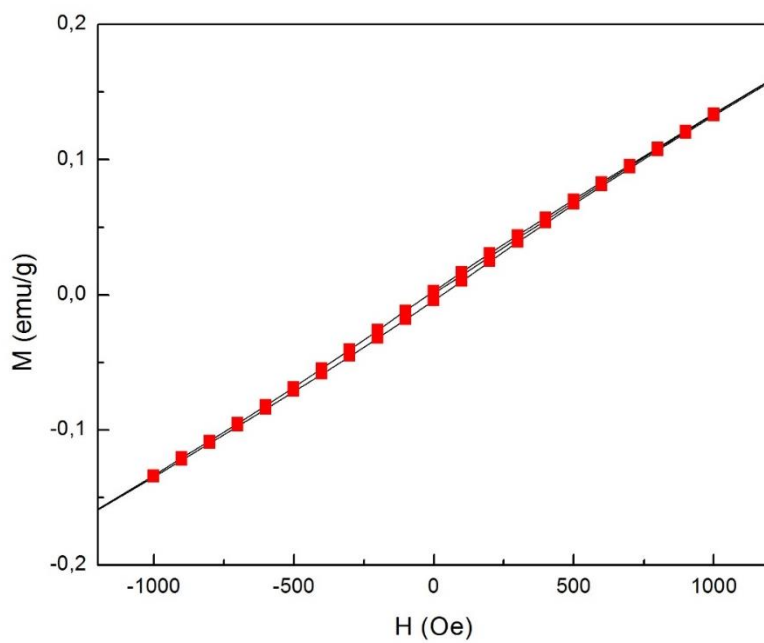


Figura 64. Medida M vs H a 7 K (Muestra $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$)

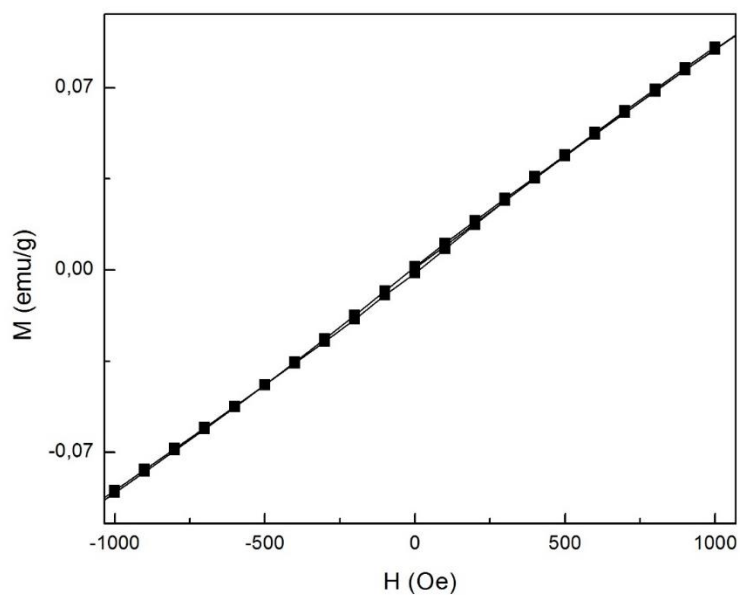


Figura 65. Medida M vs H a 20 K (Muestra $\text{CaMn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$)

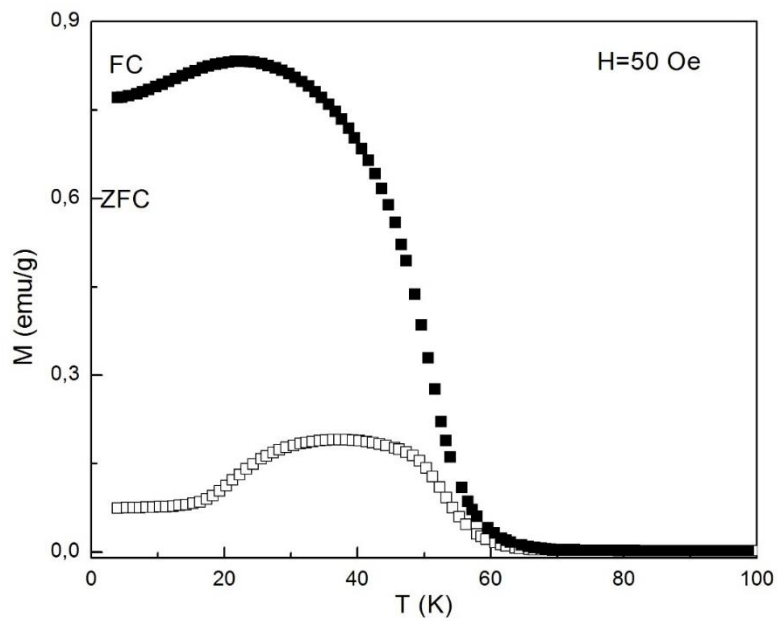


Figura 66. Medida ZFC-FC entre 5 K y 100 K con campo aplicado de 50 Oe (Muestra $\text{CaMn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$)

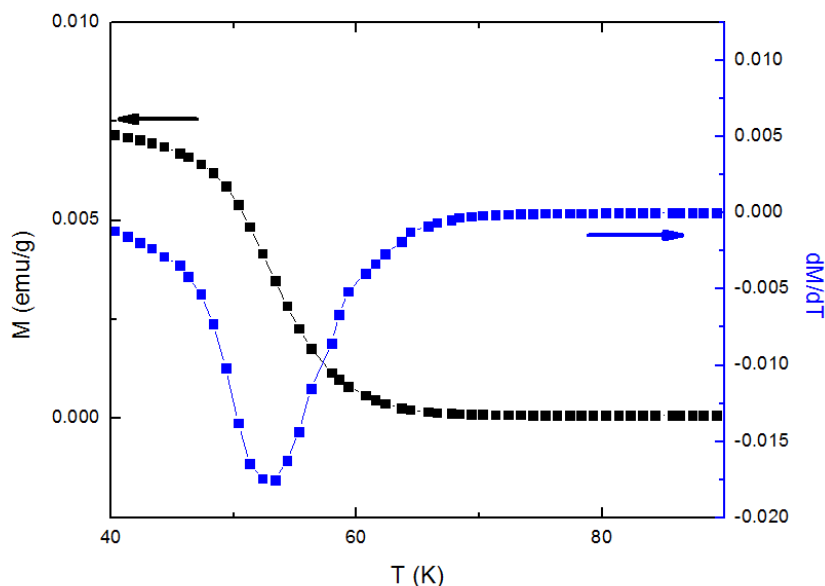


Figura 67. Obtención de T_c a partir de la derivada de la rama ZFC de la curva de magnetización. (Muestra $\text{CaMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$)

Por encima de T_c en las muestras ferromagnéticas, el comportamiento es paramagnético y obedece al tipo Curie-Weiss (C-W). En la figura 67 se observa el inverso de la susceptibilidad para la muestra $\text{CaMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$, justo por encima de T_c , 49.5 K, el comportamiento es lineal hasta aproximadamente 70 K, al realizar un ajuste tipo C-W se obtienen los valores de $T_{cw}=48.5$ K el cual debería coincidir con T_c , y en este caso es así. El valor obtenido del magnetón efectivo es de $1.04 \mu_B$, al comparar el valor con el ion Mn^{+4} 3.87, el valor es evidentemente menor, esta discrepancia se debe a la alta anisotropía magnetocristalina. En el caso de la muestra $\text{CaMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$, al realizar un ajuste tipo C-W por encima de T_c , 53.5 K, se obtiene un valor de $T_{cw}=59.4$ K y un valor del magnetón efectivo de $0.8 \mu_B$. En la tabla 4 se muestran las temperaturas de Curie obtenidas por los dos métodos.

Tabla 4 Temperaturas de Curie obtenida por la derivada de la magnetización y por el ajuste C-W

Muestra	T_c (dM/dT) (K)	θ_{CW} (K)
0.25	49.5	48.7
0.75	53.5	59.4

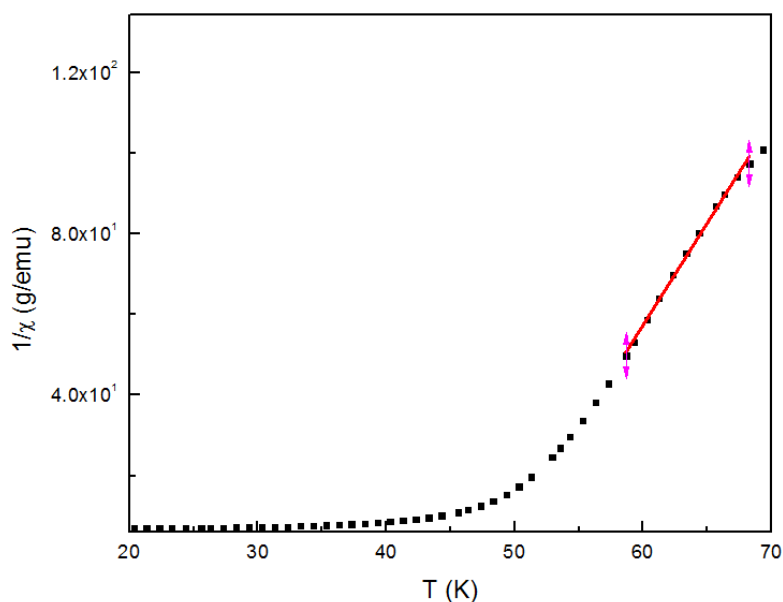


Figura 68. Ajuste de tipo Curie Weiss realizado sobre la muestra $\text{CaMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$

3.3 ANALISIS ELÉCTRICO.

Las propiedades eléctricas del sistema $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.25$, 0.50 y 0.75) se analizaron mediante la realización de curvas de polarización eléctrica en función del voltaje aplicado a temperatura ambiente. Se realizaron medidas empleando una onda triangular bipolar de período 4 ms con voltajes máximos entre 10 V y 100 V.

En las figuras 69 a 71 se observa la respuesta en polarización eléctrica para tres voltajes, para las muestras $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$, $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ y $\text{CaMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ respectivamente. En el caso de las muestras $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ y $\text{CaMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ se observa una curva característica de un material ferroeléctrico, figuras 69 y 71, en éstas se puede apreciar que las curvas presentan un valor de polarización máximo

igual al valor de polarización remanente y un voltaje para el cual la polarización se hace cero, voltaje coercitivo. Se destaca que el valor de polarización disminuye a un voltaje aplicado exhibiendo un comportamiento ferroeléctrico inusual. En la figura 72 se observa el comportamiento del valor de polarización remanente en función del voltaje para estas dos muestras, se puede apreciar que P_r aumente conforme aumenta el valor de V . Para la muestra $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ el comportamiento es lineal el cual es característico de materiales dieléctricos.

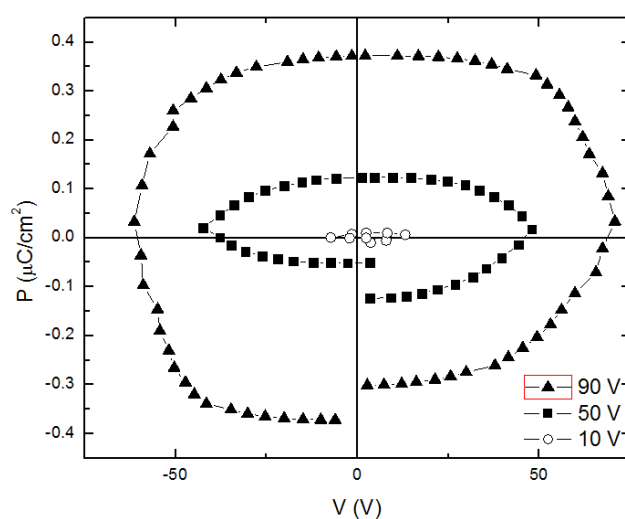


Figura 69. Curvas de polarización eléctrica para la muestra $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$

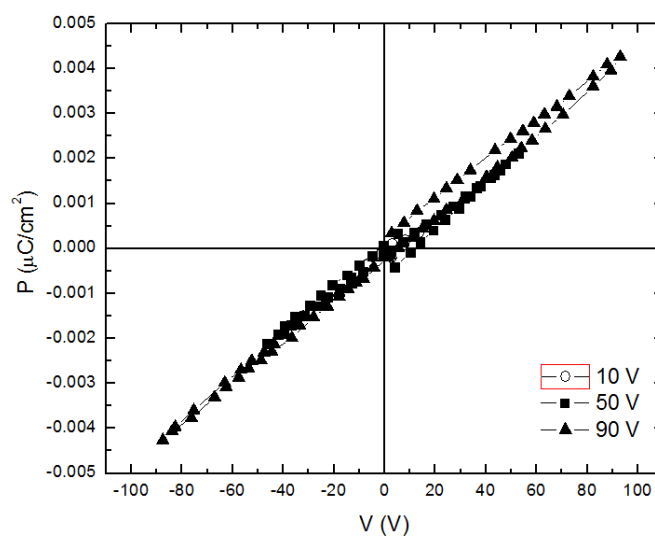


Figura 70. Curvas de polarización eléctrica para la muestra $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

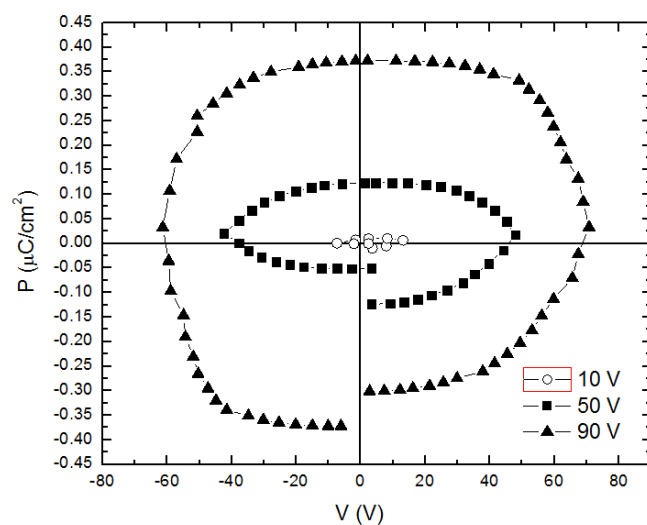


Figura 71. Curvas de polarización eléctrica para la muestra $\text{CaMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$

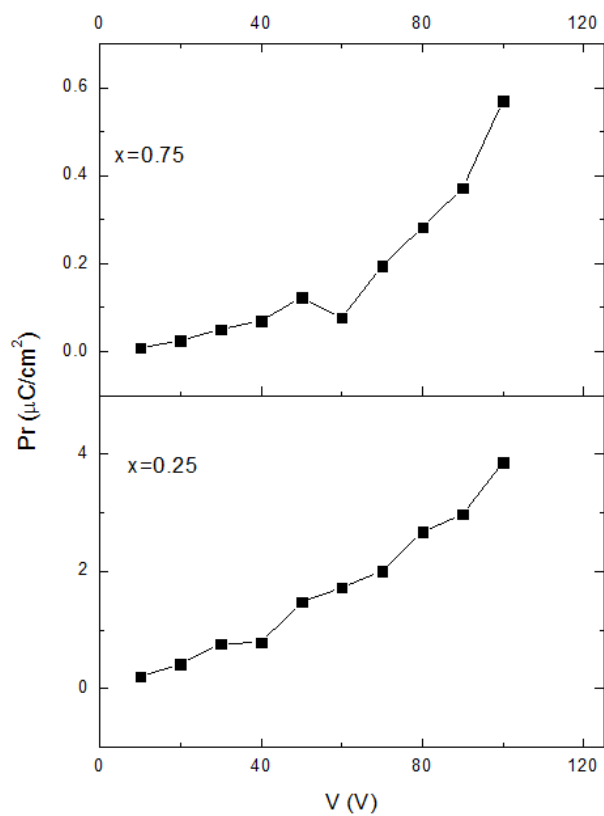


Figura 72. Polarización remanente en función del voltaje para las muestras $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ y $\text{CaMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$

CONCLUSIONES

La manganita de tipo perovskita $\text{CaMn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ se sintetizó con éxito por medio del método de reacción de estado sólido. A través de medidas de difracción de rayos X y refinamiento con el programa GSAS y la interfaz EXPGUI, basado en el método de Rietveld, se concluyó que la manganita cristaliza en una estructura de tipo perovskita ortorrómbica del grupo espacial Pnma número 62.

Por medio de las medidas de magnetización en función de la temperatura, siguiendo los procedimientos ZFC y FC, y magnetización en función del campo aplicado, se concluyó que el ordenamiento magnético que mejor se ajusta a lo encontrado para la manganita $\text{CaMn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ es el ferromagnético con una alta anisotropía magnetocristalina, el cual explicaría las similitudes que tiene el comportamiento de la muestra con el comportamiento de materiales vidrios de espín y cluster glass. Para las muestras con dopaje $x=0.25$ y 0.75 , en el caso de la muestra con dopaje $x=0.5$ el ordenamiento es antiferromagnético.

Consideramos que es necesario realizar otras medidas, las cuales están fuera de los objetivos de este trabajo, para confirmar estas hipótesis.

A través de medidas de polarización eléctrica en función del voltaje aplicado, se puede concluir que el material parece presentar un comportamiento de tipo ferroeléctrico en las muestras con dopaje $x=0.25$ y 0.75 , pero no es un comportamiento convencional. Consideramos que se deben hacer otras medidas para poder confirmar el comportamiento ferroeléctrico, como medidas de constante dieléctrica en función de la temperatura y medidas para estudiar la corriente de fuga.

Debido a que el ordenamiento magnético de la manganita $\text{CaMn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ tiene lugar para temperaturas por debajo de 50 K y las propiedades ferroeléctricas parecen presentarse a temperatura ambiente, no se puede descartar un posible acoplamiento magnetoeléctrico, sin embargo este debe estudiarse para temperaturas menores a 50 K. Es importante anotar que ya en otros materiales multiferroicos parece haber un vínculo importante y muy interesante entre la ferroelectricidad y la frustración magnética. Este tema es relativamente

nuevo y se denomina a estos materiales como una nueva clase de multiferroicos, lo que nos motiva aún más a seguir estudiando las propiedades de la manganita $\text{CaMn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$.

Sin lugar a dudas, tanto las propiedades estructurales como magnéticas y eléctricas de la manganita $\text{CaMn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ han resultado ser muy interesantes y poco convencionales lo que motiva a continuar su estudio para una mejor comprensión de ambos fenómenos.

REFERENCIAS

- [1] D. I. Khomskii, Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity, J. Magn. Magn. Mat. 306 (2006) 1-8.
- [2] Robert M. Hazen, Perovskitas. Investigación y Ciencia. Física del Estado Sólido, agosto de 1988.
- [3] Goldschmidt V M, Barth T, Lunde G and Zachariasen W H. Geochemical distribution law of the elements, Skr. Norske Vidensk. Akad. 1 (1926) 1-117.
- [4] J. B. Goodenough, Electronic and Ionic Transport Properties and other physical aspects of perovskites, Rep. Prog. Phys. 67 (2004) 1915-1993.
- [5] Rosana F. Gonçalves, Neftalí L. V. Carreño, Márcia Tsuyama Escote, Kírian Pimenta Lopes, Antoninho Valentini, Edson R. Leite e Elson Longo, Fotoluminescência E Adsorção de CO₂ Em Nanopartículas de CaTiO₃ Dopadas Com Lantânio, Quim. Nova, Vol. 27, No. 6, 862-865, 2004
- [6] Robert J. Cava, Superconductores allende 1-2-3, Investigación y Ciencia. Física del Estado Sólido, octubre de 1990.
- [7] R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak, and G. P. Espinosa, Bulk superconductivity at 91 K in single-phase oxygen-deficient perovskite Ba₂YCu₃O_{9- δ} , Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1676.
- [8] E. L. Nagaev, Colossal-magnetoresistance materials: manganites and conventional ferromagnetic semiconductors, Physics Reports, Vol. 346, Issue 6 (2001) 387-531.

- [9] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz and K. Samwer, Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2331
- [10] V. R. Palkar and S. K. Malik, Observation of Magnetoelectric behavior at room temperature in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, *Solid State Communications* 134 (2005) 783.
- [11] C.M. Bonilla, D.A. Landínez Téllez, J. Arbey Rodríguez Martínez and J. Roa-Rojas, Ab initio study of half-metallic feature and electronic structure of A_2FeMoO_6 (A=Ba,Ca) magnetic system, *Braz. J. of Phys.* 38 (2006).
- [12] Stephen Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, 2001.
- [13] K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [14] Paulo Pureur, *Correlações Eletrônicas em Sólidos: Magnetismo e Supercondutividade*, Instituto de Física UFRGS, 2007.
- [15] J. Crangle, *The Magnetic Properties of Solids, The Structures and Properties of Solids* 6, Edward Arnold, 1977.
- [16] S. Mukherjee, R. Ranganathan, P. S. Anilkumar and P. A. Joy, Static and dynamic response of cluster glass in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, *Phys. Rev. B* Vol. 54, Num. 13, (1996) 9267-9274.
- [17] P. S. Anil Kumar, P. A. Joy and S. K. Date, Origin of the cluster-glass-like magnetic properties of the ferromagnetic system $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, *J. Phys.:*

- Condens. Matter 10 (1998) L487-L493.
- [18] A. Maignan, U. V. Varadaraju, F. Millange and B. Raveau, AC susceptibilities and size effect in $\text{Ln}_{0.7}(\text{Sr,Ca})_{0.3}\text{MnO}_3$ CMR Manganites, J. Magn. Magn. Mater. 168 (1997) L237-L242.
- [19] P. A. Joy, P. S. Anil Kumar and S. K. Date, The relationship between field-cooled and zero-field-cooled susceptibilities of some ordered magnetic systems, J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 11049-11054.
- [20] P. A. Joy and S. K. Date, Comparison of the zero-field-cooled magnetization behavior of some ferromagnetic and ferrimagnetic systems, J. Magn. Magn. Mater. 218 (2000) 229-237.
- [21] J. Wu and C. Leighton, Glassy ferromagnetism and magnetic phase separation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, Phys. Rev. B 67 (2003) 174408.
- [22] C. Pappas, J. Klenke, J. Hesse and V. Wagner, Spin freezing in the re-entrant spin glass FeNiMn close to the frustration limit, Physica B 397 (2007) 105-107.
- [23] S. Mukherjee, R. Ranganathan, P. S. Anilkumar and P. A. Joy, Static and dynamic response of cluster glass in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, Phys. Rev. B 54 (1996) 9267-9274.
- [24] Charles Kittel, Introducción a la Física del Estado Sólido, Tercera Edición, Editorial Reverte, S.A., 1998.
- [25] M.E. Lines and A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Oxford Classic Texts in The Physical Sciences, 2004.
- [26] Werner Känzig, Ferroelectrics and Antiferroelectrics, Academic Press, 1957.

- [27] Nicola A. Hill, Alessio Filippetti, Why are there any magnetic ferroelectrics?, J. Magn. Magn. Mater. 242-245 (2002) 976-979.
- [28] Nicola A. Hill, Why are there so Few Magnetic ferroelectrics? J. Phys. Chem. B (2000), 104, 6694-6709.
- [29] Catalina Salazar Mejía, Análisis de las Propiedades Estructurales y Magnetoeléctricas de la manganita $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_6$. 2008
- [30] Smith, William, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, F. Mc. Graw Hill, 3a Ed. 1998.
- [31] Randall M., Sintering Theory and Practice, John Wiley&Sons, Inc. USA. 1996. pág. 5.
- [32] B.D. Cullity, Elements of x-ray diffraction, Prentice Hall, 3a Edición, 2001.
- [33] Susana Petrick Casagrande y Ronald Castillo Blanco. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas, Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú.
- [34] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR (2004) 86-748.
- [35] Quantum Design. <http://www.qdusa.com/products/mpms.html>
- [36] Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.
<http://www.icmm.csic.es/pomt/SQUID.htm>

-
- [37] Dinesh Martien, Quantum Design. Introduction to: AC Susceptibility,
<http://www.qdusa.com/resources/>
- [38] Manual del usuario. Vision Program for Precision Testers,
<http://www.ferrodevices.com>
- [39] M.W. Lufaso, P.M. Woodward, Prediction of the Crystal Structures of Perovskites Using the Software Program SPuDS, Acta Cryst. B 57 (2001) 725-738.
- [40] Kraus, W. & Nolze, G, POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns, J. Appl. Cryst. 29 (1996) 301-303.
- [41] Juan de Dios Varela, Elementos geométricos de la cristalografía, Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Colección Julio Carrizosa Valenzuela No. 9. Coedición con la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá 2000.
- [42] Base de datos PDF-2: <http://www.icdd.com/>, Software DRXWin:
<http://www.ccp14.ac.uk/mirror/mirror.htm>
- [43] Base de datos ICSD: <http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de/>
- [44] Base de datos CRYSTMET: <http://www.tothcanada.com/databases.htm>
- [45] R. S. Freitas, L. Ghivelder, F. Damay, F. Dias and L. F. Cohen, Magnetic relaxation phenomena and cluster glass properties of $\text{La}_{0,7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ manganites, Phys. Rev. B 64 (2001) 144404.